Postverlagsort Würzburg 2

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER BESONDERER MITWIRKUNG VON
ERICH v. HOLST

HERAUSGEGEBEN VON
ERNST LAMLA

BEIRAT:
J. BARTELS • E. BEDERKE • H. BROCKMANN • P. TEN BRUGGENCATE • C. W. CORRENS • H. J. DEUTICKE
H. v. FICKER • R. GRAMMEL • O. HAHN • R. HARDER • M. HARTMANN • W. HEISENBERG • K. HENKE
A. KUHN • M. v. LAUE • H. MARTIUS • R. W. POHL

ORGAN DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN
ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

42. JAHRGANG **HEFT 2 (ZWEITES JANUARHEFT)** **1955**

INHALT:

AUFSÄTZE. Seite

Untersuchung über die Entstehung des Lignins und des Holzes. Von K. FREUDENBERG, H. REZNIK, W. FUCHS und M. REICHERT 29
Ionisierungsenergien von Atomen und Atomionen. Von W. FINKELNBURG und W. HUMBACH 35
Über das Vorkommen blutgruppenaktiver Substanzen in der Eibe (*Taxus cuspidata*). Von G. F. SPRINGER 37

KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über die Einwirkung von Ultraschall auf die Leitfähigkeit und Fluoreszenz von Zinksulfid- und Cadmiumsulfidkristallen. Von L. HERFORTH und J. KRUMBIEGEL 39
Die Brennspannungsabsenkung der normalen Glimmentladung durch Kathodenbestrahlung. Von W. KLUGE und A. SCHULZ 40
Elektronengeschwindigkeiten bei der Hohlkathode. Von W. VEITH 40
FRESNELscher Interferenzversuch mit einem Biprisma für Elektronenwellen. Von G. MÖLLENSTEDT und H. DÜKER . 41
Über die Hyperfeinstruktur des Tm II-Spektrums und die Kernmomente von Tm^{169}. Von K. H. LINDENBERGER und A. STEUDEL 41
Zur Paarerzeugung von Hyperonen und schweren Mesonen. Von K. GOTTSTEIN 42
Prinzipielle Betrachtungen im Periodischen System der Elemente. Kosmische Häufigkeiten. Von S. K. ASUNMAA und R. LEPSIUS 42
Ermittlung des Ionencharakters mit Hilfe der Stabilitätsquotiententheorie. Von G. N. SCHRAUZER 43
Die chemische Bestimmung des Ionencharakters im Lithiumborhydrid. Von G. N. SCHRAUZER 43
Über Schwefel-Stickstoff-Fluorverbindungen. Von O. GLEMSER, H. SCHRÖDER und H. HAESELER 44
Darstellung eines definierten Cerhydrids CeH_3 und Nachweis der Existenz von CeH_2. Von K. DIALER und W. ROTHE . 44
Eine Schnellmethode zur Anreicherung von Schwermetallspuren mittels Na-pyrrolidin-dithiocarbamat (Na-t-carbat). Von A. STETTER und H. EXLER 45
Zur Kenntnis der OH-Streckfrequenz kurzer Wasserstoffbrücken. Von H. BROCKMANN und B. FRANCK 45
Über ein Isochinolinderivat mit Curare-Wirkung. Von H. ANDERSAG und F. BOSSERT 46
Rauwolfia-Alkaloide Reserpinin und Rescinnamin. Von E. HAACK, A. POPELAK und H. SPINGLER 47
Chemismus der Isoniazidspaltung durch Hämin. Von E. KRÜGER-THIEMER 47
Die Ausscheidung organischer Verbindungen aus den Samen von Roggen (*Secale cereale* L.), Weizen (*Triticum aestivum* L.) und Gerste (*Hordeum vulgare* L.) während der Quellung. Von H. BÖRNER 48
Phototropisches Wachstum der Zoide und Rhizoide von *Bugula avicularia*. Von D. SCHNEIDER 48
Mitochondrienfärbung mit Janusgrün bei Hefen. Von E. BAUTZ 49
Wachstum einzelner explantierter Zellen des YOSHIDA-Tumors. Von A. SCHLEICH 50
Das Verhalten von Mäuseascitestumoren unter der alleinigen oder kombinierten Wirkung von Megaphen und Radium. Von K. PETERS, W. KRAIS und H. GÄRTNER 50
Inaktivitätsatrophie extrainsulärer A-Zellen nach Glukagonzufuhr. Von J. KRACHT 50
Zur Schwankungsbreite der Serumeiweißfraktionen normaler Versuchsratten. Von G. BERG, K. H. KIMBEL und F. SCHEIFFARTH 51
Die Wirkung des Hemmungsfaktors aus Gehirn und Rückenmark auf periphere und zentrale synaptische Übertragung. Von E. FLOREY und H. MCLENNAN 51
Vergleichende Untersuchungen zur Systematik der Streptomyceten. Von E. KÜSTER und A. GREIN 52

BESPRECHUNGEN.

W. KLEEN, Einführung in die Mikrowellentechnik. (Ref.: K. TAMM) 53
BLATT-WEISSKOPF, Theoretical Nuclear Physics. (Ref.: B. STECH) 53
Structure Reports, Bd. 10. (Ref.: K. SCHUBERT) 53
A. G. GAYDON und H. G. WOLFHARD, Flames. (Ref.: W. JOST) 54
H. E. FIERZ-DAVID, Die Entwicklungsgeschichte der Chemie. (Ref.: P. WALDEN) 54
M. PFLÜCKE und A. HAWELEK, Periodica Chimica. (Ref.: H. MUSSO) 55
H. P. KAUFMANN, Arzneimittel-Synthese. (Ref.: A. DORNOW) . 55
HOPPE-SEYLER/THIERFELDER, Handbuch der Physiologisch- und Pathologisch-Chemischen Analyse, Bd. I. (Ref.: K. HINSBERG) 55
TH. BRAND, Chemical Physiology of Endoparasitic Animals. (Ref.: C. HEIDERMANNS) 56
International Review of Cytology, Bd. 1. (Ref.: H. STICH) . . 56
H. REIZENNE, Forest Lepidoptera of Southern Ontario and their Parasites received and reared at the Ottawa Insect Survey Laboratory from 1937 to 1948. (Ref.: F. SCHWERDTFEGER) 56

Einführung in die Physiologie des Menschen

Von Professor Dr. **Hermann Rein †.** Elfte, umgearbeitete Auflage, herausgegeben von Dr. **M. Schneider,** o. Professor der Physiologie, Direktor des Instituts für normale und pathologische Physiologie der Universität Köln. Mit 481 Abbildungen. XII, 685 Seiten Gr.-8°. 1955. Ganzleinen DM 48.—

Inhaltsübersicht: 1. Teil: **Die sog. vegetative Physiologie.** I. Die Physiologie des Blutes. — II. Die Physiologie des Blutkreislaufes. — III. Die Physiologie der Atmung. — IV. Der Gesamtenergieumsatz des Körpers. — V. Der Wärmehaushalt des Menschen. — VI. Die Physiologie der Ernährung. — VII. Die Physiologie der Verdauung. — VIII. Nierenfunktion und Salz-Wasserhaushalt. — IX. Physiologie der Drüsen mit innerer Sekretion. — 2. Teil: **Die sog. animalische Physiologie.** X. Die Physiologie des peripheren Nerven. Entstehung, Fortpflanzung und Übertragung der Erregungen. — XI. Die Physiologie des Muskels. — XII. Die Physiologie des Rückenmarks. — XIII. Physiologie des peripheren vegetativen Nervensystems. — XIV. Physiologie des Hirnstamms. — XV. Physiologie des Zwischenhirns und der Stammganglien. — XVI. Physiologie des Kleinhirns. — XVII. Physiologie des Großhirns. — 3. Teil: **Die Physiologie der Sinnesorgane.** XVIII. Allgemeine Sinnesphysiologie. — XIX. Die somato-viscerale Sensibilität. — XX. Der Geschmacksinn. — XXI. Der Geruchsinn. — XXII. Gehör. Anhang: Die menschliche Stimme und Sprache. — XXIII. Der Gesichtssinn. — **Sachverzeichnis.**

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Begründet 1913 von *A. Berliner* und *C. Thesing*. 1934/35 herausgegeben von *H. Matthée*, 1936—1944 herausgegeben von *F. Süffert*, 1945—1949 herausgegeben von *A. Eucken*.

Beilage: „Mitteilungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte".

Bildet die Fortsetzung der „Naturwissenschaftlichen Rundschau". Begründet 1886 und bis 1912 (Jahrgang 27) herausgegeben von *J. Bernstein*, *V. Meyer*, *B. Schwalbe*, *W. Sklarek* u. a. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn.

Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, (bis 1948 Organ der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft).

Die „Naturwissenschaften" erscheinen zweimal monatlich. Bestellungen nimmt jede Buchhandlung, in den Westzonen auch jedes Postamt entgegen. Preis vierteljährlich 15.— DM, für das einzelne Heft 3.— DM, zuzüglich Postgebühren. Die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte erhalten die Zeitschrift im Abonnement mit einem Nachlaß von 20 %. Für Studierende der Naturwissenschaften ermäßigt sich der Bezugspreis auf vierteljährlich 11.25 DM zuzüglich Zustellgebühren. Lieferung läuft weiter, wenn nicht vier Wochen vor Quartalsschluß abbestellt wird. Der Bezugspreis ist im voraus zahlbar.

Nachdruck: Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Sonderdrucke: Den Verfassern von Originalbeiträgen und Kurzen Originalmitteilungen stehen 75 Exemplare kostenfrei zur Verfügung.

Anzeigen werden von der Anzeigenabteilung des Verlages (Berlin W 35, Reichpietschufer 20 [Britischer Sektor], Tel. 249251) angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe und des Platzes erfragen.

Springer-Verlag

Berlin . Göttingen . Heidelberg

Redaktionelle Hinweise.

I. Allgemeines.

1. Bei der Einsendung von Manuskripten an „Die Naturwissenschaften" bittet die Redaktion die Herren Autoren, stets im Auge zu behalten, daß die Zeitschrift in erster Linie den Wünschen und Interessen des weiten Kreises ihrer Leser zu dienen hat und daß daher ihnen gegenüber Sonderwünsche der Herren Autoren in bezug auf Inhalt, Form und Umfang ihrer Veröffentlichung zurücktreten müssen, falls die Redaktion dies für erforderlich hält.

2. Vor allem bittet die Redaktion, von der Einsendung von Aufsätzen Abstand zu nehmen, die nur für einen eng begrenzten Leserkreis verständlich und von Interesse sind und die daher in einer Fachzeitschrift ihren richtigen Platz haben. Ausnahmen bilden knapp gefaßte Schilderungen der Ergebnisse eben fertiggestellter Arbeiten; für diese ist die Rubrik „KOM" („Kurze Originalmitteilungen") vorgesehen. Wegen Platzmangels sind allerdings auch hier gewisse Einschränkungen nötig. In bezug auf den Inhalt: Angenommen werden können nur wirklich wichtige Arbeiten (z. B. keine bloßen Analogiearbeiten). In bezug auf den Umfang: Im Durchschnitt kann für eine einzelne KOM nur der Raum einer Spalte (etwa 1000 Silben) zur Verfügung gestellt werden.

3. Die KOM erscheinen „unter ausschließlicher Verantwortung der Autoren". Eine wissenschaftlich-kritische Stellungnahme der Herausgeber zu ihrem Inhalt erfolgt nicht. Die Redaktion prüft lediglich, ob ein genügendes Allgemein-Interesse vorliegt.

4. „Kurze Originalmitteilungen" aus dem englischen und französischen Sprachgebiet können in der Originalsprache veröffentlicht werden.

II. Spezielle Hinweise.

Alle Sendungen und Zeitschriften sind zu richten an:

Redaktion der Naturwissenschaften,

(20b) Göttingen, Jennerstr. 21; Fernsprecher 4717.

In sämtlichen Fällen erhalten die Autoren eine Bestätigung über das Eintreffen von Manuskripten sowie über deren Aufnahme oder Ablehnung. In den Aufsätzen sind seltene und nur einem kleinen Leserkreis verständliche Fachausdrücke nach Möglichkeit zu vermeiden oder in einer Fußnote kurz zu erläutern. Literaturzitate sind fortlaufend zu numerieren; die angeführten Arbeiten werden dann in einem Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit zusammengestellt. Bei Erläuterung des Textes durch Figuren ist überflüssiger Aufwand zu vermeiden. Figurenvorlagen für Strichätzungen sind so sorgfältig herzustellen, daß nach ihnen ohne weitere Rückfragen Reinzeichnungen angefertigt werden können. Diese werden zur Zeitersparnis den Autoren im allgemeinen nicht vorgelegt, sondern seitens der Redaktion kontrolliert.

Photographische Abbildungen (Autotypien) können gebracht werden, soweit sachlich erforderlich. In vielen Fällen läßt sich jedoch das Wesentliche durch eine (leichter reproduzierbare) Zeichnung ebenso gut zeigen.

Korrekturen.

Die Autoren der Aufsätze, Berichte und Buchbesprechungen erhalten eine Fahnenkorrektur, deren umgehende Erledigung und Rücksendung erbeten wird.

Bei den KOM wird zur Beschleunigung des Erscheinens die Korrektur von Text und Abbildungen von der Redaktion besorgt, soweit nicht der Autor bei Einsendung des Manuskriptes ausdrücklich den Wunsch äußert, diese Arbeit selbst vorzunehmen. Bei KOM ohne Figuren soll hierdurch das Erscheinen innerhalb 4 Wochen nach Eingang bei der Redaktion ermöglicht werden.

Besprechungsexemplare.

Es wird gebeten, von der unverlangten Zusendung von Büchern, besonders kleineren Broschüren und Zeitschriften-Heften, abzusehen und zunächst eine Anfrage an die Redaktion zu richten, die dann von sich aus Exemplare anfordern wird. — Für die Rückgabe unverlangter Sendungen kann keine Gewähr übernommen werden.

Allgemeine Physiologie

Von Albrecht Bethe, Professor emeritus an der Universität Frankfurt a. M. Mit 159 Abbildungen. VI, 294 Seiten Gr. 8⁰. 1952. Ganzleinen DM 29.70

Inhaltsübersicht: Definition des Organismus. Die allgemeinen Grundzüge des Stoffabbaus und der Energieproduktion. Der Gewinn verwertbarer Energie und der Kreisverlauf der lebenswichtigsten Elemente in der Natur. — Die Lebensbedingungen. — Das Prinzip der Arbeitsteilung, primitivste Lebewesen, freilebende Zellen, Zellkolonie, Zellenstaat und „Individuenstaat". — Allgemeine Eigenschaften der Protoplasten. — Das Süßwasser, die Körperflüssigkeiten und der Mineralbestand der Zellen. — Die Abhängigkeit einiger Fermente vom pH. — Die Zweckmäßigkeitslehre oder Teleologie. — Energiewandlungen und Energieäußerungen. — Reizeffekte und Automatie. — Mechanische Leistungen. — Allgemeine Physiologie der Bewegungen und ihrer Mittel. — Muskeln. — Vermittler zwischen den Teilen eines Organismus. — Automatie, Rhythmik und Periodik. — Sachverzeichnis.

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

42. Jahrgang | Heft 2 (Zweites Januarheft) | 1955

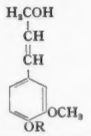
Untersuchung über die Entstehung des Lignins und des Holzes.

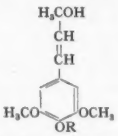
Von Karl Freudenberg, Hans Reznik, Werner Fuchs und Martin Reichert, Heidelberg*).

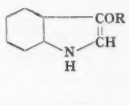
1. Einige Grundbegriffe der Ligninchemie.
2. Enzymatische Vorgänge bei der Bildung des Lignins.
3. Glucoside mit radioaktivem Kohlenstoff.
4. Verabreichung der radioaktiven Glucoside.
5. Technik der Versuchsauswertung.
6. Ergebnisse der Versuche mit den radioaktiven Glucosiden.
A. Versuche mit radioaktivem D- bzw. L-Coniferin.
B. Versuche mit radioaktivem D- bzw. L-Glucovanillin.
Zusammenfassung.

1. *Einige Grundbegriffe der Ligninchemie.*

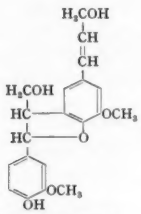
Die Versuche über die enzymatische Dehydrierung des Coniferylalkohols I haben ergeben, daß die Bildung des Lignins in vitro wie in der Pflanze über mehrere dimere Zwischenstufen erfolgt, von denen bis jetzt zwei, der Dehydro-diconiferylalkohol VII und das dl-Pinoresinol VIII, in kristallisiertem Zustand gefaßt worden sind. Eine dritte ist der Äther des phenolischen Hydroxyls des Coniferylalkohols mit dem mittleren Hydroxyl des Guajacylglycerins IX[1]). Wenn man den Coniferylalkohol als den primären Baustein des Lignins ansieht, so kann man diese dimeren Dehydrierungsprodukte als sekundäre Bausteine bezeichnen. Sie werden ihrerseits, und zwar im Gemisch miteinander, durch weitere Dehydrierung kondensiert und bilden so das Lignin der Coniferen.



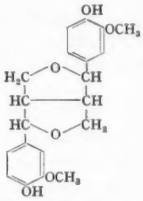




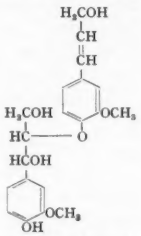
I R=H: Coniferylalkohol
II R=$C_6H_{11}O_5$: Coniferin
III R=H: Sinapinalkohol
IV R=$C_6H_{11}O_5$: Syringin
V R=H: Indoxyl
VI R=$C_6H_{11}O_5$: Indican



VII Dehydro-diconiferylalkohol



VIII dl-Pinoresinol



IX Guajacylglycerin-coniferyläther

Andere p-Oxyzimtalkohole, wie der Sinapinalkohol (3,5-Dimethoxy-4-oxyzimtalkohol) III oder der p-Cumaralkohol (4-Oxyzimtalkohol) geben, wenn sie zusammen mit Coniferylalkohol dehydriert werden, Mischpolymerisate, die den Ligninen der Laubhölzer und der Gramineen außerordentlich nahestehen. Für sich allein liefert Sinapinalkohol in vitro kein Dehydrierungspolymerisat.

2. *Enzymatische Vorgänge bei der Bildung des Lignins*[2]).

Die Bildung von Lignin in verholzendem Pflanzengewebe wird durch zwei Fermentsysteme veranlaßt, nämlich durch β-Glucosidase, die sich mit Wasser nicht extrahieren läßt, und durch ein Redoxasengemisch, das aus Phenoldehydrasen und Peroxydase besteht. Die Redoxasen liegen in reichlicher Menge im lebenden Gewebe des Cambiums und der benachbarten Zellbezirke sowohl in wasserlöslicher als auch in zellgebundener Form vor.

Im gleichen Gewebe befindet sich während der Vegetationsperiode das Glucosid Coniferin II, das durch die Redoxasen nicht angegriffen wird. Wenn es jedoch mit der zellgebundenen β-Glucosidase in Berührung kommt, wird aus ihm Coniferylalkohol freigelegt, der alsdann von den Redoxasen in Lignin verwandelt wird. Sowohl der Coniferylalkohol als auch die oben genannten sekundären Ligninbausteine lassen sich papierchromatographisch in winzigen Mengen im Gewebesaft nachweisen. Der Verholzungsvorgang bei den Coniferen ist damit in großen Zügen erklärt. Beim Laubholz tritt als weitere Komponente der Ligninbildung der erwähnte Sinapinalkohol III hinzu, dessen Glucosid, das Syringin IV, in den Rinden vieler Laubhölzer vorkommt.

Die Lokalisierung der Glucosidase läßt sich durch Behandeln von Sproßschnitten mit Indicanlösung nachweisen. Indican VI ist ein farbloses Glucosid, das durch β-Glucosidasen in Glucose und das wasserlösliche, kaum gefärbte Indoxyl V gespalten wird. Indoxyl verwandelt sich an der Luft binnen kurzem in tiefblau gefärbten Indigo. Der mit Indicanlösung behandelte Schnitt färbt sich daher am Ort der Glucosidase blau an.

Das Mittelstück der schematischen Zeichnung (Fig. 1) gibt einen Querschnitt durch das Cambium und das anstoßende Gewebe eines Coniferentriebs wieder. Das Cambium ist an den dunkel gezeichneten Zellkernen zu erkennen, links davon ist die Rinde und rechts davon das Holz. Zwischen Cambium und Holz liegen die neuen, noch unverholzten und in Verholzung begriffenen Zellen.

Im unteren Teil der Fig. 1 sind die verholzten Zellen durch Schwärzung kenntlich gemacht. Sie entspricht der Rotfärbung des Lignins, die eintritt, wenn ein Schnitt mit Phloroglucin-Salzsäure besprüht wird. Etwa in der 4. bis 7. Zellreihe, vom Cambium aus gesehen, ist die Ligninbildung nur in den Mittellamellen nachzuweisen. Von der 8. Zellreihe an sind die gesamten Zellmembranen (einschließlich der sekundären Membranen) in Verholzung begriffen bzw. vollständig verholzt. — Der obere Teil der Fig. 1

*) Die chemisch präparativen Unterlagen sind in den letzten Jahren in den Chemischen Berichten mitgeteilt worden. Eine Zusammenfassung von K. Freudenberg über neuere Ergebnisse auf dem Gebiete des Lignins und der Verholzung findet sich in den Fortschritten der Chemie organischer Naturstoffe, herausgeg. von Zechmeister, 11, 43 (1954), Springer Verlag, Wien. Vgl. ferner K. Freudenberg, Lignin, in Moderne Methoden der Pflanzenanalyse, Springer-Verlag Heidelberg, im Druck.

[1]) Freudenberg, K., u. H. Schlüter: Unveröffentlicht.

[2]) Freudenberg, K., H. Reznik, H. Boesenberg u. D. Rasenack: Chem. Ber. 85, 641 (1952).

stellt einen mit Indicanlösung behandelten Schnitt dar. Die die Gegenwart von Glucosidase anzeigende Blaufärbung ist im Bild schwarz eingetragen.

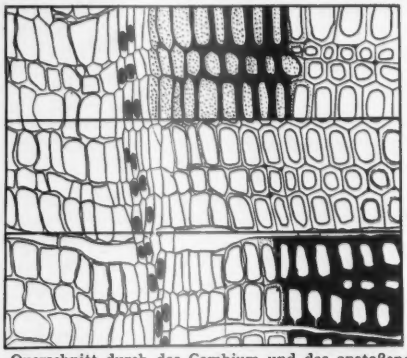
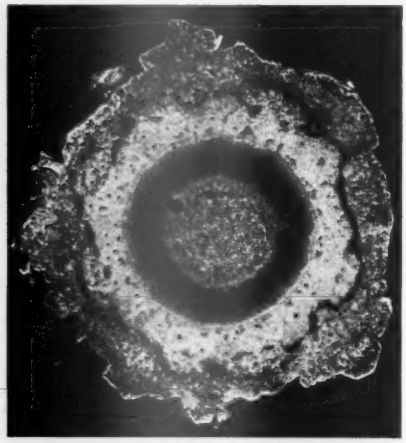
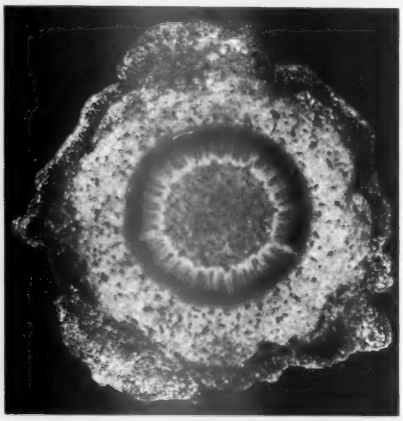


Fig. 1. Querschnitt durch das Cambium und das anstoßende Gewebe eines Coniferentriebs (schematisch). Oben: Mit Indican behandelt. Mitte: Unbehandelt. Unten: Mit Phloroglucin-Salzsäure behandelt.



a



b

Fig. 2a u. b. Querschnitt durch den Gipfeltrieb einer Araucaria excelsa. a Mit Phloroglucin-Salzsäure behandelt; b mit Indican behandelt.

Die Glucosidase tritt bereits in der zweiten oder dritten vom Cambium nach innen abgegebenen Zellreihe auf. Etwa in der 10. oder 11. Zellreihe wird der Effekt schwächer und verschwindet am Ort abgeschlossener Holzbildung vollständig. In der 9., 10. und 11. Zellreihe sind Glucosidase und fertig gebildetes Lignin gleichzeitig nachweisbar.

Um das Gesagte anschaulicher zu machen, sind in Fig. 2 zwei Schnitte durch den (einjährigen) Gipfeltrieb der Conifere *Araucaria excelsa* abgebildet. Der Schnitt a ist mit Phloroglucin-Salzsäure behandelt. Die durch das Reagens hervorgerufene tiefdunkelrote Färbung läßt den bereits vor dem Cambium mit unscharfer Begrenzung aufhörenden Holzkörper sowie einzelne im Mark zerstreute verholzte Zellen erkennen. Außen in der primären Rinde ist ein ebenfalls gefärbter Ring von verholztem Gewebe (Sclerenchymscheide) wahrzunehmen.

Der Schnitt b zeigt den Indigoeffekt. Durch die Blaufärbung ist die Anwesenheit von Glucosidase in zerstreuten Zellen des Marks zu erkennen. Das fertige dichte Holz ist frei von Glucosidase, jedoch ragen glucosidasehaltige Markstrahlen mehr oder weniger tief von außen hinein. Die Hauptmenge der Glucosidase wird zwischen dem fertig gebildeten Holz und dem Cambium gefunden. In der Rinde ist an den Orten der Verholzung ebenfalls Blaufärbung zu erkennen.

In verholzten Monocotyledonen, z.B. der Liliacee Cordyline congesta, ist an den verholzten Strängen gleichfalls Glucosidase nachweisbar. Bei vielen Dicotyledonen ist der Indigoeffekt ebenfalls wahrnehmbar. In manchen Fällen, z.B. bei Obstbäumen, tritt an seiner Stelle eine tiefe Braunfärbung auf, die den Indigoeffekt möglicherweise überdeckt. Hieran können andere Phenole, Catechine oder Gerbstoffe schuld sein oder auch ein Überschuß von aus Syringin entstandenem Sinapinalkohol. Wie schon erwähnt, ist das Laubholzlignin im wesentlichen aus zwei Komponenten zusammengesetzt: dehydriertem Coniferylalkohol und dehydriertem Sinapinalkohol. In vitro liefert Sinapinalkohol, für sich allein der Wirkung der Redoxasen ausgesetzt, kein Lignin, sondern eine tiefschwarzbraune Lösung. Ein äquimolares Gemisch der beiden Alkohole ergibt jedoch ohne jede Braunfärbung ein sehr schönes Mischpolymerisat, das vom Laubholzlignin nicht zu unterscheiden ist. Wenn daher ein Überschuß an Syringin vorhanden ist, so kann der hieraus freigesetzte überschüssige Sinapinalkohol eine die Indigofarbe überdeckende Braunfärbung verursachen.

3. Glucoside mit radioaktivem Kohlenstoff.

Um in den Mechanismus der Holzbildung in der lebenden Pflanze tiefer einzudringen, wurden folgende Glucoside synthetisiert:

D-Coniferin-carbinol-^{14}C aus D-Glucose und Coniferylalkohol, in dem das endständige Kohlenstoffatom der Carbinolgruppe radioaktiv markiert ist.

L-Coniferin-carbinol-^{14}C aus L-Glucose.

D-Glucovanillin-carbonyl-^{14}C aus D-Glucose und Vanillin, in dem das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe radioaktiv markiert ist.

L-Glucovanillin-carbonyl-^{14}C aus L-Glucose.

Im folgenden sind die Glucoside radioaktives D- bzw. L-Coniferin und radioaktives D- bzw. L-Glucovanillin genannt[1]).

In das in Verholzung begriffene Gewebe lebender Bäume eingebracht, sollte nach dem oben Gesagten

[1]) Die Synthese dieser Glucoside wird in den Chem. Ber. beschrieben (im Druck).

das radioaktive D-Coniferin durch die in der Verholzungszone lokalisierte β-Glucosidase in Glucose und radioaktiven Coniferylalkohol zerlegt werden, der dann durch die Redoxasen zusammen mit dem aus der Pflanze stammenden inaktiven Coniferylalkohol zu Lignin verarbeitet werden sollte. Um eine durch Adsorption oder andere Effekte mögliche Vortäuschung eines echten Einbaues des D-Coniferins auszuschließen, wurde als physikalisch sich völlig gleich verhaltende Substanz das radioaktive L-Coniferin herangezogen. Es war zu erwarten, daß die Glucosidasen dieses Glucosid nicht zu spalten vermögen und es ungespalten gegen den Angriff der Redoxasen beständig sein würde. Die Radioaktivität sollte daher nach Zufuhr von L-Coniferin nicht im Holz fixiert werden, sondern wasserlöslich bleiben. Über das Verhalten von radioaktivem D-Glucovanillin in lebenden Pflanzen konnte nichts vorhergesagt werden, während für L-Glucovanillin ein dem L-Coniferin ähnliches Verhalten zu erwarten war.

4. Verabreichung der radioaktiven Glucoside.

Um die genannten vier radioaktiven Glucoside jungen Fichtenbäumchen (*Picea excelsa*) zuzuführen, standen dreierlei Verfahren zur Verfügung:

a) Implantierung. Im zweiten oder dritten Jahrestrieb der bei allen Versuchen im Schatten stehenden vierjährigen Fichtenbäumchen wurde Mitte Mai ein etwa 2 cm langer senkrechter Schnitt durch die Rinde geführt. Einige Milligramm der radioaktiven Glucoside wurden unter die Rinde geschoben, worauf die Wunde sofort mit Baumwachs verklebt wurde. Die Bäumchen überstanden die Operation, abgesehen von der Wundkallusbildung, ohne äußeren Schaden; sie wurden Ende August bis September untersucht.

b) Zufuhr durch die Nadeln. Der Nachteil eines das Cambium verletzenden operativen Eingriffs in die Pflanze konnte auf folgende Weise vermieden werden: Es ist möglich, wäßrige Lösungen durch den Stumpf einer einzigen Nadel einzuführen, wenn eine genau passende Kapillare auf den Stumpf aufgesetzt und durch diese die gelöste Substanz zugeführt wird. Dieses Verfahren ist jedoch schwierig zu reproduzieren. Zweckmäßiger ist es, an der Spitze eines jungen Kurztriebs des Hauptsprosses oder eines Zweiges auf einer Länge von etwa 2 cm unter Wasser die Nadeln abzuschneiden, möglichst unter Schonung der Sproßknospe. Über dieses Stück des Kurztriebes stülpt man ein retortenförmiges kleines Glasgefäß und läßt den Trieb in die in dem Gefäß befindliche einzubringende Lösung (in Fig. 3 durch Dunkelfärbung sichtbar gemacht) eintauchen. Der Retortentubus wird an seiner Öffnung mitsamt dem darin liegenden Trieb mit Siliconfett abgedichtet. Das Gefäß ist durch eine abgewinkelte, unten erweiterte Kapillare mit der Außenluft verbunden. Auf diese Weise wird die Verdunstung der Lösung und ihre Verdünnung durch Regenwasser verhindert. Die Geschwindigkeit, mit der dieser „Tauchtrieb" eine Lösung aufnimmt, ist vom Wetter abhängig. Sie beträgt etwa 1 cm³ in 1 bis 2 Tagen, später weniger. Die verwendete Sproßspitze stirbt im allgemeinen nicht ab. Da sie aber histologische Veränderungen zeigt, wurde der Tauchtrieb für keine der folgenden Untersuchungen verwendet. Der Weg der aufgenommenen Substanzen wurde durch Verwendung von Lösungen verschiedener, auch fluoreszierender Farbstoffe verfolgt. Die Farbstoffe wanderten im angrenzenden Stamm oder Zweig in der Hauptsache zur Triebspitze hin und nur wenig in Richtung zur Wurzel. Nach etwa 2 Tagen waren die Farbstoffe über die oberhalb des Tauchtriebs liegenden Triebe und Zweige verteilt. Je nach der Art der verwendeten Farbstoffe überlebten die Bäumchen den Versuch oder starben nach 2 Wochen ab. Nach diesem Verfahren wurden den Fichtenbäumchen halbgesättigte wäßrige Lösungen der radioaktiven Glucoside zugeführt.

c) Zufuhr durch die Wurzeln. Zweijährige Fichten wurden einige Tage in Nährlösungen gehalten, die die radioaktiven Glucoside enthielten, und dann wieder in die Erde verpflanzt.

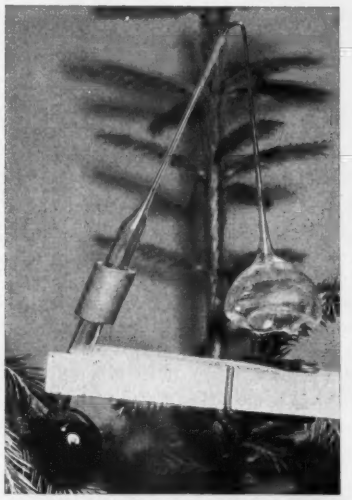


Fig. 3. Anordnung zur Einbringung von gelösten Substanzen durch einen Tauchtrieb. (Die Lösung im Glaskölbchen ist durch Dunkelfärbung sichtbar gemacht.)

5. Technik der Versuchsauswertung.

Zur Lokalisierung der von den Bäumchen aufgenommenen radioaktiven Substanzen wurden Querschnitte der behandelten Zweige und Stämmchen angefertigt und Autoradiographien nach dem stripping-Verfahren (Abziehfilmverfahren) mit Kodac autoradiographic plates hergestellt. Die histologischen Schnitte lagen vor der Herstellung der Aufnahmen einen Tag in Alkohol und einen Tag in Wasser, so daß lösliche Bestandteile (nämlich die unveränderten Glucoside) entfernt sein mußten. Die auf Objektträger geklebten Schnitte wurden mit einer photographischen Schicht belegt und je nach der Intensität der von ihnen ausgesandten Strahlung einige Tage bis Wochen im Dunkeln in einer trockenen Atmosphäre aufbewahrt. Nach dieser Zeit wurden sie entwickelt. Die photographische Emulsion blieb dauernd auf dem Schnitt liegen, so daß durch mikroskopische Betrachtung und Photographie sowohl die durch die ^{14}C-Strahlung geschwärzte Schicht als auch der darunter liegende Holzschnitt zu sehen war. Damit war eine eindeutige Lokalisierung der radioaktiven Substanz möglich.

Nur von den mit den D-Glucosiden behandelten Bäumchen wurden Autoradiographien angefertigt, da, wie weiter unten beschrieben wird, bei Verwendung der L-Glucoside die radioaktiven Substanzen wasser-

löslich blieben und daher während der Präparation aus den histologischen Schnitten herausgelöst wurden.

Der Weg der aufgenommenen radioaktiven Substanzen konnte bei Verwendung genügend hoch aktiver Präparate (etwa 1 mC/mMol) unmittelbar mit einem Endfensterzählrohr verfolgt werden. Ein genaueres Bild von der Verteilung der Radioaktivität erhält man, wenn man die Pflanzenteile nicht mit dem Endfensterzählrohr abtastet, sondern den in Nadeln und Holz enthaltenen Kohlenstoff nach einem Naßverbrennungsverfahren in Bariumcarbonat überführt und dieses in das Innere eines fensterlosen Zählrohres bringt. Genaue quantitative Angaben über den relativen Gehalt der einzelnen Pflanzenteile an radioaktivem Kohlenstoff sind allerdings auch auf diesem Wege nicht möglich, da infolge der unterschiedlichen Masse von Nadeln und Holz das durch die Verbrennung erzeugte radioaktive Kohlendioxyd in wechselndem, unbekanntem Verhältnis durch das mit entstehende nicht-radioaktive Kohlendioxyd verdünnt wird.

6. Ergebnisse der Versuche mit den radioaktiven Glucosiden[1]).

A. Versuche mit radioaktivem D- bzw. L-Coniferin. Ein Depot von einigen Milligramm radioaktivem D-Coniferin wurde Mitte Mai auf die beschriebene Weise unter der Rinde von Stämmchen vierjähriger Fichtenbäumchen angelegt. Im August und September wurden die behandelten Bäumchen untersucht. Dabei ergab sich, daß sich die radioaktive Substanz einige Zentimeter aufwärts und abwärts des Depots verteilt hatte. Die Radioaktivität war auf der Seite des Einschnitts stärker als auf der abgewandten Seite, und das wasserlösliche Glucosid war nicht mehr vorhanden. Etwa ein Drittel des radioaktiven Materials befand sich in der Rinde (in der sich gleichfalls verholzte Zellen vorfinden), während im Holz etwa zwei Drittel in Form einer wenige Zellen breiten radioaktiven Zone vorhanden waren. Aus der Breite dieser Zone ergibt sich, daß das radioaktive Material innerhalb von 14 Tagen in die Wände der in Verholzung begriffenen Zellen eingelagert worden ist. Über der radioaktiven Zone waren wieder gewöhnliche Zellen angelegt worden. Über 90% der radioaktiven Substanz des Holzes hatten die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie Lignin und blieben bei der Aufarbeitung des Holzes in der Ligninfraktion. Der aus diesem Lignin in der gewöhnlichen Weise abgespaltene Formaldehyd war erwartungsgemäß radioaktiv. Aus dem eingebrachten radioaktiven D-Coniferin waren also höhermolekulare Umwandlungsprodukte des radioaktiven Coniferylalkohols entstanden.

An der Operationsstelle war das mikroskopische Bild der Querschnitte durch nekrotische Erscheinungen gestört, die jedoch nicht durch die Radioaktivität verursacht waren, denn ein Versuch mit gewöhnlichem D-Coniferin ergab dasselbe Bild.

Die in den ersten Tagen nach dem operativen Eingriff gebildeten Zellen besaßen besonders dicke Membranen. Bei Verabreichung von (radioaktivem oder inaktivem) D-Coniferin waren Membrandicken vom etwa dreifachen Wert der Normaldicke zu beobachten, während nach der Implantierung von L-Coniferin, D- und L-Glucovanillin sowie von Glaswolle (als chemisch und biologisch indifferenter Vergleichssubstanz) die Membranen etwa doppelt so dick waren wie im ungestört gewachsenen Holz. Im Falle des D-Coniferins entsprach die Zone maximaler Radioaktivität der Zone maximaler Membrandicke. Die anschließend gewachsenen und nicht mehr radioaktiven Zellen besaßen wieder Membranen von normaler Dicke. Die Bildung von Membranen mit abnormer Dicke wurde nur beobachtet, wenn die radioaktiven Glucoside nach der Implantierungstechnik eingeführt worden waren.

An dünnen Schnitten, die in genügender Entfernung von der Wundstelle quer zum Stamm entnommen wurden, konnte durch Autoradiographie die Lage der zerfallenden ^{14}C-Atome in der Zelle angenähert ermittelt werden. In der dem histologischen Schnitt unmittelbar anliegenden Ebene der photographischen Emulsion lagen die gebildeten Silberkörner über den Zellmembranen. Ein Teil der Schwärzungspunkte gehörte Elektronenspuren an. Verfolgte man diese bis an ihren Ausgangspunkt in der der Zelle unmittelbar aufliegenden Ebene der Emulsion, so konnte festgestellt werden, daß sie meist über der Mittellamelle begannen. Da die Mittellamelle überhaupt ein Gebiet besonders intensiver Strahlung darstellte, ist damit gezeigt, daß das D-Coniferin bevorzugt hier eingebaut wird.

L-Coniferin bleibt unter den gleichen Versuchsbedingungen wasserlöslich. Es wird demnach nicht in das Holz eingebaut, breitet sich aber auch nur wenige Zentimeter oberhalb und unterhalb der Operationstelle aus.

Führt man 2- bis 3jährigen Fichten halbgesättigte wäßrige Lösungen von D- bzw. L-Coniferin durch einen „Tauchtrieb" zu, so verteilt sich die Radioaktivität von der Abzweigungsstelle dieses Kurztriebes aus aufwärts in der Pflanze, nicht aber gegen die Wurzel zu. Gehört der Tauchtrieb einem Zweig an, so gelangt das radioaktive Coniferin in die oberhalb des Tauchtriebs befindlichen Zweige und verbreitet sich auch hier nicht nach unten. Es hat den Anschein, daß das D-Coniferin nicht so weit wandert wie das L-Coniferin. Die Ausbreitung der radioaktiven Verbindungen erfolgt rasch; so kann bei zweijährigen Fichten die Radioaktivität bereits nach wenigen Stunden in der 20 cm entfernten Spitze nachgewiesen werden.

Nach Applikation von D-Coniferin findet man den größten Teil der Radioaktivität im Holz, einen kleineren Teil in der Rinde (zusammen etwa 60%), während 40% in den Nadeln enthalten sind. Bei Anwendung von L-Coniferin ist das Bild völlig anders: Im Holz findet sich keine Radioaktivität, in der Rinde etwa 10% und in den Nadeln etwa 90%. Das L-Coniferin bleibt wasserlöslich, während D-Coniferin wasserunlöslich wird und im Querschnitt des Stämmchens in sehr charakteristischer Weise lokalisiert ist.

Fig. 4 zeigt die Autoradiographie eines Querschnitts durch einen einjährigen Sproß dicht oberhalb der Einmündung des Tauchtriebs nach der Zufuhr von radioaktivem D-Coniferin. Auf die normalen Frühjahrszellen des Holzes, die kreisförmig um das

[1]) Vorläufiger Bericht: Freudenberg, K., u. F. Bittner: Chem. Ber. **86**, 155 (1953). — Freudenberg, K., M. Reichert u. L. Knof: Naturwiss. **41**, 231 (1954). — Freudenberg, K., H. Reznik, W. Fuchs u. M. Reichert: Angew. Chem. **66**, 109 (1954); in der 16. Zeile von unten befindet sich ein sinnstörender Druckfehler. Es soll heißen: „Darüber wuchs im Laufe des Sommers *nicht*-radioaktives Holz." Die Angabe, daß Coniferylalkohol und Vanillin bei der gemeinsamen Dehydrierung ein Mischpolymerisat liefern, trifft nicht zu.

(teilweise zerrissene) Mark liegen, folgt eine durch Schwärzung kenntliche Zone von 6 bis 10 Zellen, die radioaktives Material enthalten. Darüber liegen etwa 10 Reihen später gebildeter nicht-radioaktiver Holzzellen. Außerhalb des Cambiums folgen teilweise zerrissene Stellen der Rinde, in deren äußerem Teil wieder radioaktive Zellen durch ihre Schwärzung sichtbar sind. Es handelt sich hierbei um verholzte Sclerenchymzellen (Hartbastfasern). Die Radioaktivität wird dort gefunden, wo sich zur Zeit des Versuchs die Glucosidase befand. Dieser mit radioaktivem D-Coniferin ausgeführte Versuch zeigt, daß die radioaktive Substanz innerhalb weniger Tage nach der Zufuhr in das Holzgewebe eingebaut worden ist. Das radioaktive Material bleibt bei der Aufarbeitung nach seiner Löslichkeit und seinen chemischen Eigenschaften bei der Ligninfraktion.

Wäßrige Lösungen von D- und L-Coniferin wurden auch durch die Wurzeln in Fichtenbäumchen eingebracht. Als Vergleichssubstanz diente Natriumacetat-^{14}C. Die Versuche konnten nur je mit einem, höchstens mit zwei Bäumchen ausgeführt werden. In allen Fällen war die Radioaktivität wenige Stunden nach Versuchsbeginn in den Nadeln der Sproßspitze nachzuweisen. Der mit Natriumacetat behandelte Baum starb am nächsten Tage ab, die mit Coniferin behandelten Bäumchen überlebten den Versuch um 2 bis 3 Monate. Im Holz des Sprosses und der Wurzel war in keinem Fall ein dem radioaktiven Lignin ähnliches Material nachzuweisen. Offenbar läßt die Wurzel das Coniferin nicht unzerstört passieren.

B. Versuche mit radioaktivem D- bzw. L-Glucovanillin. Nach der Implantierungstechnik eingebrachtes radioaktives D-Glucovanillin wird vom Gewebe in derselben Weise wie das D-Coniferin resorbiert und in Produkte verwandelt, die in Wasser, Benzol und Alkohol unlöslich sind. Ob sie mit Lignin identisch sind, muß durch chemische Untersuchung entschieden werden. Der Einbau erfolgt ebenso wie beim D-Coniferin zum Teil in bereits differenzierte Tracheiden, die nicht älter als 12 Tage sind und deren Verholzung noch nicht abgeschlossen ist. Ein weiterer Anteil wird in jenen Tracheiden festgelegt, die in den ersten 2 Wochen nach der Applikation gebildet werden.

Die autoradiographische Untersuchung der mit D-Glucovanillin behandelten Bäumchen liefert dieselben Bilder wie die D-Coniferinautoradiographien. Die Strahlung ist jedoch auf eine noch enger begrenzte, höchstens 2 bis 4 Zellen breite Zone beschränkt. Die nach der Verwundung gebildeten Tracheiden schließen außen an die Aktivitätszone an und sind nicht mehr radioaktiv. Offensichtlich wird also das Depot von D-Glucovanillin rascher aufgebraucht, als dies beim D-Coniferin geschieht. Möglicherweise läßt sich diese Erscheinung durch die unterschiedliche Löslichkeit der beiden Verbindungen erklären [Glucovanillin löst sich zu etwa 7%, Coniferin nur zu 0,7% in Wasser (20°)], so daß es einleuchtend ist, wenn es rascher an den Ort weiterer Umwandlung gelangt.

Wenn man einem Fichtenzweig radioaktives D- bzw. L-Glucovanillin durch einen Tauchtrieb zuführt, läßt sich ein charakteristischer Unterschied in der Ausbreitung der beiden Glucoside über den Zweig feststellen: Im Falle des D-Glucosids ist die Strahlungsintensität und damit der Gehalt an Glucovanillin kurz nach der Einmündung des Tauchtriebs sowohl im Holz als auch in den Nadeln am höchsten, um dann gegen die Triebspitze hin abzufallen. Mindestens 50%, sehr wahrscheinlich aber mehr, der radioaktiven Substanz befinden sich im Holz, und zwar in unlöslicher Form, der Rest in den Nadeln und der Rinde. Aus Nadeln und Rinde kann der weitaus größte Teil der in ihnen enthaltenen radioaktiven Substanz mit kaltem Wasser extrahiert und papierchromatographisch als Glucovanillin identifiziert werden. Freies radioaktives Vanillin tritt nicht auf, das Holz enthält keine löslichen radioaktiven Bestandteile.

Nach der Verabreichung von radioaktivem L-Glucovanillin nimmt die Strahlungsintensität von Holz

Fig. 4. Autoradiographie eines Querschnittes durch einen einjährigen Fichtensproß nach Gabe von radioaktivem D-Coniferin.

und Nadeln von der Mündung des Tauchtriebs zur Zweigspitze hin durchweg zu. Der weitaus überwiegende Teil der radioaktiven Substanz befindet sich in den Nadeln, viel weniger im Holz. Sowohl aus dem Holz als auch aus den Nadeln kann das unveränderte L-Glucovanillin durch kaltes Wasser vollständig extrahiert werden.

Die Fig. 5 zeigt die Autoradiographie eines Querschnitts durch einen zweijährigen Sproß in der Höhe der Einmündung des Tauchtriebes nach Verabreichung von radioaktivem D-Glucovanillin. Die radioaktive Lösung wurde am 4. und 5. Juni zugeführt. I ist die Jahresgrenze 1952/53. Über dieser liegen etwa acht Zellreihen Frühjahrsholz, die bis zu dem genannten Datum gebildet waren. Dann folgen von II bis III radioaktive Zellen, die sich wie im vorigen Bild weder durch ihre Größe noch durch die Dicke ihrer Zellwände von den nicht-radioaktiven Zellen unterscheiden. Daran anschließend folgt bis IV der Zuwachs gewöhnlichen Holzes in der Zeit bis Ende Juli 1953. Die Vergrößerung ist 100fach. Auch hier ist die radioaktive Substanz so fest eingebaut wie beim Versuch mit radioaktivem D-Coniferin. Die radioaktive Substanz wird bei Verwendung von D-Glucovanillin jedoch noch schneller und auf enger begrenztem Raume

eingebaut als im Falle des D-Coniferins. Eine mutmaßliche Begründung ist hierfür bereits oben angeführt worden.

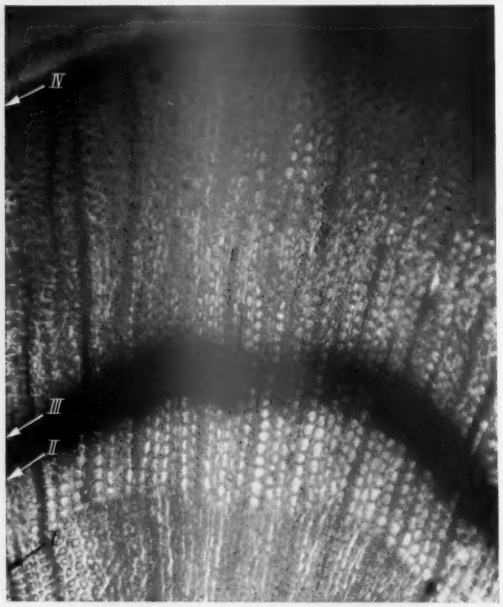


Fig. 5. Autoradiographie eines Sproßquerschnitts nach der Zufuhr von radioaktivem D-Glucovanillin, in Höhe der Mündung des Tauchtriebs geschnitten.

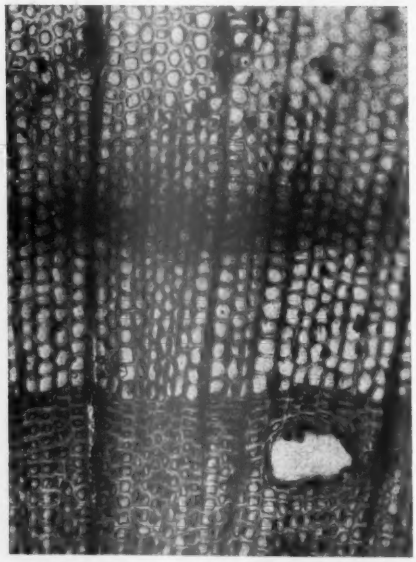


Fig. 6. Autoradiographie eines Querschnitts durch denselben Sproß wie Fig. 5, 20 mm oberhalb der Einmündung des Tauchtriebs. 180fach.

Auf der Autoradiographie eines Querschnitts vom selben Baum, 2 cm oberhalb der Tauchtriebmündung (Fig. 6), findet man die fünf radioaktiven Zellreihen an derselben Stelle, aber die Radioaktivität ist wesentlich schwächer. Aus der Verteilung der Radioaktivität in den Fig. 5 und 6 ist ersichtlich, daß das radioaktive D-Glucovanillin innerhalb von 8 bis 10 Tagen eingebaut worden ist.

In Fig. 7 ist die Autoradiographie eines Querschnitts durch einen einjährigen Sproß 10 mm von der Einmündung des Tauchtriebs entfernt wiedergegeben:

Dem Bäumchen war D-Glucovanillin zugeführt worden. Vergrößerung 180fach. Über die radioaktive Zone sind inaktive Zellreihen gewachsen (16 bis 18 Tracheiden je Radialreihe). Die Radioaktivität erscheint in den durch primäre Markstrahlen noch voneinander getrennten Xylemprimanen (Erstbildung der

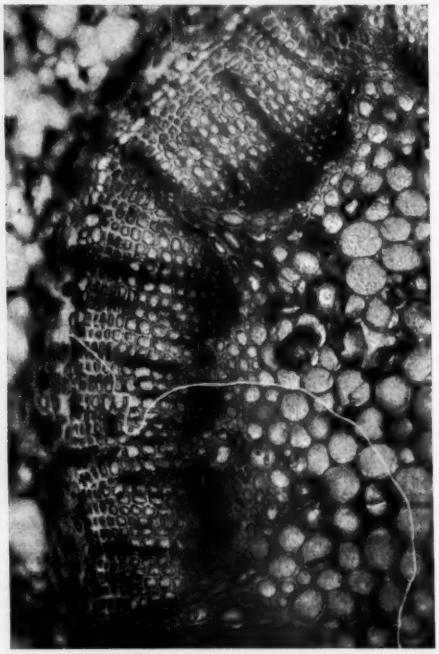


Fig. 7. Autoradiographie eines Querschnitts durch einen einjährigen Sproß nach der Zufuhr von radioaktivem D-Glucovanillin, 10 mm von der Einmündung des Tauchtriebs entfernt.

Holzzellen), so daß sich das Bild eines oft unterbrochenen Schwärzungsringes an der dem Mark benachbarten Seite des Holzmantels ergibt. In radialer Richtung gerechnet ist die Radioaktivität auf 4 bis 5 Tracheiden beschränkt. Daraus ergibt sich wiederum, daß das radioaktive D-Glucovanillin innerhalb von 8 bis 10 Tagen eingebaut worden ist. Geringere, noch gut wahrnehmbare Schwärzungen sind in den inselartig verteilten Steinzellen des Marks anzutreffen, wo ebenfalls Verholzung erfolgt. Auch die subepidermalen, auf dem Bilde nicht sichtbaren Sclerenchymschichten der primären Rinde sind deutlich radioaktiv.

Um einen ersten Einblick in das Geschehen bei der Resorption von D-Glucovanillin zu erhalten, wurde ein Gemisch von Coniferylalkohol und radioaktivem Vanillin in der üblichen Weise (20°, p_H 6, sehr verdünnte wäßrige Lösung) in vitro der Einwirkung von Dehydrasen ausgesetzt. Das ausfallende Kunstlignin (DHP) war nur aus dem Coniferylalkohol entstanden, der radioaktive Anteil blieb wasserlöslich und konnte papierchromatographisch als Vanillin identifiziert werden.

Damit ist gezeigt, daß der Einbau des D-Glucovanillins nicht einfach dadurch erklärt werden kann, daß das nach der Spaltung durch zellgebundene Glucosidase entstandene radioaktive Vanillin zusammen mit dem in der Pflanze gebildete Coniferylalkohol unter der Wirkung der Dehydrasen ein Mischpolymerisat bildet. Es muß vielmehr ein anderer, bis jetzt noch unbekannter Mechanismus ablaufen, über den erst weitere Untersuchungen Aufschluß bringen können. Eine naheliegende Deutung ist, daß das Glucovanillin zunächst zu Coniferin aufgebaut wird. Aber das ist nur eine Vermutung.

Zusammenfassung.

In dem in Verholzung begriffenen Gewebe befindet sich eine zellgebundene β-Glucosidase. Sie spaltet das dort vorkommende Glucosid D-Coniferin in Glucose und Coniferylalkohol, der dann durch die gleichfalls anwesenden Redoxasen in Lignin verwandelt wird.

Radioaktives D-Coniferin und D-Glucovanillin wurde jungen Fichten verabreicht. In beiden Fällen wurde die radioaktive Substanz innerhalb weniger Tage in die zur Zeit des Versuchs in Verholzung begriffenen Zellen eingebaut. Im Gegensatz zu den D-Glucosiden wurden die L-Glucoside durch die Pflanze nicht verändert. Die Versuche mit radioaktivem Coniferin bestätigen die auf chemischem und mikroskopischem Wege gewonnenen Vorstellungen vom Verholzungsvorgang.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Treuhandstelle der Zellstoff- und Papierindustrie danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Aus dem Chemischen und dem Botanischen Institut der Universität und dem Institut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide in Heidelberg.

Eingegangen am 19. Juli 1954.

Ionisierungsenergien von Atomen und Atomionen.

Von W. FINKELNBURG und W. HUMBACH, Erlangen.

Als Ionisierungsenergie (IE) eines Atoms oder Atomions bezeichnet man die Energie, welche zur Abtrennung des am schwächsten gebundenen Elektrons aus dem Grundzustande aufgewendet werden muß. Genaue Werte der IE auch höherer Ionisierungsstufen werden in der Physik, Astrophysik und Chemie in zunehmendem Maße benötigt. Die IE-Werte sind zwar für die überwiegende Mehrzahl der Atome und der einfach positiven Ionen (mit Ausnahme der Lanthaniden und Aktiniden) gut bekannt, für die höheren Ionisierungsstufen treten aber sehr bald erhebliche Lücken auf[1]).

Die übliche Methode zur Bestimmung der IE geht davon aus, daß der Abstand einer Seriengrenze vom Grundzustand des Atoms, in Energieeinheiten [z.B. Elektronenvolt (eV)] ausgedrückt, unmittelbar gleich der IE ist. Zur Bestimmung dieses Abstandes benötigt man eine ausreichende Anzahl von Linien der Hauptserie — oder einer in ihrer Lage relativ zum Grundterm genau bekannten anderen Termserie —, aus denen durch Extrapolation die Seriengrenze bestimmt wird. Die Ermittlung einer solchen „spektroskopischen" IE setzt also die Analyse des Spektrums des betreffenden Atoms oder Ions voraus. Wie Tabelle 1 zeigt, sind diese Voraussetzungen für die meisten Atome besonders in den höheren Ionisierungsstufen nur mangelhaft erfüllt, und sogar unter den als spektroskopisch bezeichneten IE gibt es viele Werte, welche als recht unsicher bezeichnet werden müssen. Zur Auffüllung dieser Lücken im System der spektroskopischen IE werden schon seit langem IE-Werte höherer Ionen aus empirischen Gesetzmässigkeiten extrapoliert, die innerhalb der isoelektronischen Folgen existieren, also innerhalb der Folgen solcher Ionen, die mit einem bestimmten Atom die Elektronenzahl und -anordnung gemeinsam haben (z.B. die Folge Na, Mg^{+}, Al^{++}, Si^{+++}, P^{++++}, ...). So haben SLATER[2]), EDLÉN[3]) u. a. in den Jahren nach 1930 die zwischen den Gliedern einer isoelektronischen Folge bestehenden Gesetze durch Formeln dargestellt und daraus die IE solcher Glieder bestimmt, deren Spektren noch nicht analysiert waren. Auf diese Weise hat besonders E. LISITZIN[4]) ein fast geschlossenes System von IE der Atome und ihrer Ionen aufgestellt, das heute allgemein verwendet wird, z.B. im „Taschenbuch für Chemiker und Physiker" von J. D'ANS und E. LAX[5]).

Wegen der inzwischen erfolgten Vermehrung und Verbesserung der als Fixpunkte verwendeten spektroskopischen IE hatten wir zunächst neben der Anwendung weiter unten noch zu besprechender eigener Methoden eine Revision der LISITZINschen Daten versucht, dabei aber gefunden, daß ihre Methode den heute zu stellenden Forderungen doch wohl nicht mehr ganz genügt. LISITZIN stellt die IE in einer isoelektronischen Folge durch eine Parabel zweiter Ordnung, also durch drei Parameter dar. Bei unserer Nachprüfung mit den neuen Werten ergab sich zunächst, daß die Parameter abweichend von LISITZIN innerhalb einer isoelektronischen Folge einen nicht vernachlässigbaren Gang mit der Ionisierungsstufe zeigen, wenn sie aus jeweils drei benachbarten IE einer Folge berechnet werden. Darüber hinaus wurde gefunden, daß die Parameter außer bei den leichtesten Elementen mit einer recht erheblichen Unsicherheit belastet sind. Die von LISITZIN angewendete Inter- und Extrapolationssystematik scheint uns daher nicht ohne willkürliche Zusatzannahmen durchführbar.

Demgegenüber glauben wir, mit einer etwas abweichenden Methode bessere und sicherere Werte angeben zu können. Die Methode, nach der der eine von uns[6]) schon früher eine Anzahl nachträglich spektroskopisch gut bestätigter IE bestimmen konnte, wird im folgenden kurz beschrieben, und die Ergebnisse von Rechnungen werden in einer Tabelle zusammengestellt.

Für das Wasserstoffatom und die mit ihm isoelektronischen Ionen (He^{+}, Li^{++} ...) ist die Abtrennarbeit eines im Zustande mit der Hauptquantenzahl n befindlichen Elektrons

$$E_i(n) = Z^2 R/n^2, \tag{1}$$

worin Z die aus dem Periodischen System bekannte Kernladungszahl und R die IE des H-Atoms von 13,595 eV bedeutet. Die IE in der mit dem Wasserstoff isoelektronischen Folge erhält man für die entsprechenden Z mit $n = 1$. Für ein *beliebiges* Atom oder Atomion im Grundzustand gilt die gleiche Formel, wenn man Z durch die auf das äußerste abzutrennende Elektron wirkende effektive Kernladung Z_{eff} ersetzt und für n die Hauptquantenzahl (Schalennummer) des abzutrennenden Elektrons (z.B. $n = 3$ für Na) verwendet. Für alle Atome und Atomionen mit gut bekannten spektroskopischen IE kann man dann nach der entsprechenden Formel

$$Z_{eff} = n\sqrt{E_i/R} \tag{2}$$

ihre effektiven Kernladungszahlen ausrechnen und hieraus die Abschirmungszahlen

$$s = Z - Z_{eff} \tag{3}$$

und deren Zuwachs Δs beim Fortschreiten von einem Element zu dem ihm im Periodischen System folgenden bestimmen. Man findet, daß diese Δs-Werte in den Gruppen des Periodischen Systems und in den isoelektronischen Folgen jeweils einen regelmäßigen Gang aufweisen, der die Extrapolation unbekannter Δs-Werte und daraus die Bestimmung unbekannter IE erlaubt.

So kann man beispielsweise aus den Δs-Werten für die Alkaliatome Li, Na, K, Rb und Cs den Δs-Wert für das letzte Alkaliatom Francium extrapolieren und daraus nach Gl. (3) und (2) die unbekannte IE des Fr berechnen. Eine Sicherung des Wertes für Fr ergibt sich daraus, daß mit der spektroskopischen IE für das vorhergehende Element Ra auch die Summe der Δs-Werte von Fr und Ra bekannt ist. Da aber der Δs-Wert des Ra durch Extrapolation längs der entsprechenden zweiten Gruppe des Periodischen Systems bestimmbar ist, erhält man für das Fr durch Berücksichtigung seiner Nachbarn einen unabhängigen Wert für s und damit für die extrapolierte IE.

Tabelle 1. *Ionisierungsenergien der Atome und ihrer Ionen (H- und He-Folge nicht-relativistisch).*
(Senkrechte Zahlen: gemessene Werte; schräge Zahlen: extrapolierte Werte; römische Zahlen: Ionisierungsstufen.)

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX
1 H	13,595																			
2 He	24,580	54,400																		
3 Li	5,390	75,62	122,42																	
4 Be	9,320	18,21	153,85	217,66																
5 B	8,296	25,15	37,92	259,30	340,13															
6 C	11,264	24,376	47,86	64,48	391,99	489,84														
7 N	14,54	29,60	47,426	77,45	97,86	551,93	666,83													
8 O	13,614	35,15	54,93	77,394	113,87	138,08	739,11	871,12												
9 F	17,418	34,98	62,65	87,23	114,21	157,12	185,14	*953,8* ±0,3	*1101,8*											
10 Ne	21,559	41,07	*63,5* ±0,1	97,16	126,4	157,9	*207,2* ±0,1	*239,1* ±0,1	*1195,4* ±0,3	*1360,2*										
11 Na	5,138	47,29	*71,8* ±0,1	98,88	138,6	172,4	208,44	*264,2* ±0,1	*299,7* ±0,1	*1464,7* ±0,3	*1645,9*									
12 Mg	7,644	15,03	*78,2* ±0,1	109,3	141,23	*186,8* ±0,1	225,3	265,84	*328,0* ±0,1	*367,2* ±0,1	*1761,2* ±0,3	*1958,7*								
13 Al	5,984	18,82	28,44	119,96	153,8	190,42	*241,8* ±0,1	285,13	330,1	*398,6* ±0,1	*441,5* ±0,1	*2071,3* ±0,6	*2298,8*							
14 Si	8,149	16,34	33,46	45,13	166,73	205,1	246,41	*304,0* ±0,1	351,8	401,3	*475,9* ±0,2	*522,8* ±0,2	*2436,0* ±0,9	*2666,0*						
15 P	10,55	19,65	30,16	51,35	65,01	220,41	263,3	*309,3* ±0,1	*372,8* ±0,2	425,4	*476* ±3	*560,0* ±0,2	*610,7* ±0,3	*2815* ±1	*3060,5*					
16 S	10,357	23,4	*34,8*	47,29	*72,5* ±0,1	*88,0* ±0,1	280,99	*328,4* ±0,1	278,9	*448,5* ±0,2	*505,6* ±0,2	*567* ±4	*651,4* ±0,2	*705,5* ±0,4	*3220* ±2	*3482,2*				
17 Cl	13,01	23,80	39,9	*53,3*	*67,8* ±0,2	*96,6* ±0,3	*114,2* ±0,1	348,5	*400,3* ±0,1	455,3	*530,9* ±0,2	*592,9* ±0,3	*667* ±4	*749,3* ±0,2	*806,9* ±0,5	*3654* ±2	*3931,0*			
18 A	15,755	27,6	40,90	59,79	*75,0* ±0,1	*91,3* ±0,3	*123,9* ±0,4	*143,4* ±0,1	*422,6* ±0,2	*479,0* ±0,2	*538,6* ±0,2	*620,4* ±0,2	*687,0* ±0,4	*754* ±10	*854,0* ±0,3	*915,7* ±0,6	*4115* ±2	*4407,1*		
19 K	4,339	31,81	*45,9*	*61,1*	*82,6* ±0,4	*99,4* ±0,4	*117,9* ±0,4	*154,5* ±0,6	*176,0* ±0,1	*503,8* ±0,3	*562,7* ±0,2	*628,7* ±0,2	*716,7* ±0,3	*787,8* ±0,5	*878* ±13	*965,7* ±0,3	*1031* ±1	*4603* ±3	*4910,4*	
20 Ca	6,111	11,87	51,21	*67,3*	*84* ±1	*109* ±1	*127,9* ±0,5	*143,3* ±0,4	*187,9* ±0,7	*211,3* ±0,1	*591,6* ±0,3	*656,9* ±0,2	*725,7* ±0,3	*819,8* ±0,4	*895,5* ±0,6	*990* ±20	*1084,3* ±0,3	*1153* ±1	*5119* ±4	*5440,9*
21 Sc	6,56	12,89	24,75	73,9	*91,8*	*111* ±1	*139* ±1	*159,2* ±0,5	*180,2* ±0,5	*224,9* ±0,8	*249,7* ±0,2	*686,4* ±0,3	*756,2* ±0,2	*829,5* ±0,4	*929,6* ±0,5	*1010,2* ±0,6	*1115* ±20	*1209,5* ±0,4	*1282* ±1	*5662* ±5
22 Ti	6,83	13,57	28,14	43,24	99,8	*119*	*141* ±1	*172* ±1	*193,1* ±0,5	*216,9* ±0,6	*265* ±1	*291,4* ±0,2	*788,1* ±0,4	*862,3* ±0,3	*940,0* ±0,5	*1046,5* ±0,6	*1132* ±1	*1245* ±30	*1341,5* ±0,4	*1418* ±2
23 V	6,74	14,2	29,7	48,0	65,2	128,9	151	*174* ±1	*206* ±2	*230,2* ±0,6	*260* ±1	*308* ±1	*336,1* ±0,2	*869,5* ±0,5	*975,1* ±0,3	*1057,3* ±0,7	*1170,3* ±0,6	*1260* ±1	*1380* ±30	*1440,6* ±0,5
24 Cr	6,764	16,49	31		73	90,6	161,1	185	*209* ±1	*246* ±2	*272* ±1	*299* ±1	*354* ±1	*383,9* ±0,2	*1011,8* ±0,6	*1094,8* ±0,3	*1181,9* ±1,0	*1301* ±1	*1395* ±1	*1525* ±35
25 Mn	7,432	15,64	33,69			*100* ±1	190,24	*196,4*	*221* ±1	*249* ±1	*288* ±2	*315* ±1	*344* ±1	*403* ±1	*434,7* ±0,3	*1134,0* ±0,7	*1221,7* ±0,4	*1313,0* ±1	*1438* ±1	*1537* ±1
26 Fe	7,90	16,18	30,64			*103* ±1	*130* ±3	151	*234,4* ±0,5	*262* ±1	*291* ±1	*333* ±2	*362* ±1	*392* ±1	*455* ±1	*488,4* ±0,6	*1263* ±1	*1354,8* ±0,4	*1450,5* ±1,5	*1582* ±1
27 Co	7,86	17,05	33,49				*133* ±1	*163* ±5	*185,9* ±0,1	*276,9* ±0,6	*306* ±1	*337* ±1	*381* ±2	*412* ±1	*444* ±1	*510* ±2	*545,5* ±0,7	*1399* ±1	*1494,7* ±0,4	*1595,5* ±1,5
28 Ni	7,633	18,15	36,16					*168* ±2	*200* ±6	*224* ±1	*321,6* ±0,7	*352* ±1	*385* ±1	*432* ±2	*465* ±1	*498* ±2	*529* ±2	*605* ±1	*1541* ±1	*1489,3* ±0,5
29 Cu	7,724	20,29	36,83						*206* ±4	*241* ±8	*265* ±1	*370* ±1	*401* ±1	*436* ±1	*486* ±2	*520* ±1	*557* ±2	*630* ±2	*669* ±1	*1691* ±1
30 Zn	9,391	17,96	39,70							*247* ±6		*311* ±1	*421* ±1	*451* ±2	*491* ±1	*543* ±3	*580* ±1	*619* ±2	*695* ±2	*735* ±1
31 Ga	6,00	20,51	30,70	64,2									*359* ±2	*475* ±1	*509* ±2	*548* ±1	*603* ±3	*642* ±1	*681* ±2	*762* ±2
32 Ge	7,88	15,93	34,21	45,7	93,4									*409* ±2	*532* ±1	*367* ±2	*610* ±1	*668* ±4	*707* ±1	*748* ±3
33 As	9,81	*18,7* ±0,1	28,3	50,1	*62,9* ±0,1	127,5									*463* ±3	*592* ±1	*629* ±3	*637* ±1	*734* ±4	*775* ±1
34 Se	9,75	21,5	32,0	42,9	*68,3* ±0,1	*82,1* ±0,2	155									*520* ±3	*656* ±1	*694* ±3	*740* ±1	*804* ±4
35 Br	11,84	21,6	35,9	*47,3*	*59,7* ±0,1	*88,6* ±0,2	*103,0* ±0,4	193									*581* ±3	*722* ±2	*762* ±4	*811* ±1
36 Kr	13,996	24,56	36,9	*52,5*	*64,7*	*78,5* ±0,1	*111,0* ±0,4	*126* ±1	*234*									*664* ±4	*792* ±2	*833* ±5
37 Rb	4,176	27,56	40	*52,6*	*71,0*	*84,4*	*99,2* ±0,1	*136* ±1	*150* ±2	277									*710* ±4	*865* ±2
38 Sr	5,692	11,026	*43,6*	*57,1*	*71,6*	*90,8*	*106*	*122,3* ±0,1	*162* ±1	*177* ±2	324									*781* ±5
39 Y	6,38	12,23	20,5	*61,8*	*77,0*	*93,0*	*116*	*129*	*146,2* ±0,2	*191* ±1	*206* ±3	374								
40 Zr	6,835	12,92	24,8	33,97	*82,3*	*99,4*	*116*	*139*	*154*	*173,0* ±0,2	*222* ±2									
41 Nb	6,88	13,90	28,1	38,3	50	*110,4*	*124*	*141*	*165*	*181*	*203,4* ±0,2									
42 Mo	7,131	15,72	*29,6*	46,4	61,2	67	*131*	*153*	*167*	*194*	*210*									
43 Tc	7,23	14,87	*31,9*					*161*	*183*	*195*	*224*									
44 Ru	7,36	16,60	*30,3*						*192*	*216*	*225*									
45 Rh	7,46	15,92	*32,8*							*225*	*250*									
46 Pd	8,33	19,42									*261*									
47 Ag	7,574	21,48	36,10																	
48 Cd	8,991	16,904	*44,5*																	
49 In	5,785	18,86	28,0	58																
50 Sn	7,332	14,6	30,7	*46,4* ±0,1	*91*															
51 Sb	8,64	*16,7* ±0,5	24,8	44,1	*63,8* ±0,5	*119*														
52 Te	9,01	*18,8* ±0,5	31	38	*66* ±1	*83* ±2	*149*													
53 I	10,44	19,0	33		*71*	*83* ±2	*104* ±3	*182*												
54 X	12,127	21,2	32,1			*89*	*102* ±3	*126* ±3	*218*											
55 Cs	3,893	25,1	*34,6* ±0,7				*108*	*122* ±3	*150* ±4	*256*										
56 Ba	5,810	10,00	*37* ±1					*127*	*144* ±4	*158* ±5										
57 La	5,61	11,43	19,17						*151*	*165* ±5	*204* ±6									
58 Ce	(6,91)	12,3	19,5	36,7						*172*	*189* ±6									
59 Pr	(5,76)										*197*									
60 Nd	(6,31)																			
61 Pm																				

Tabelle 1. (Fortsetzung.)

	I	II	III	IV	V	VI	VII—XX
62 Sm	5,6	(11,2)					
63 Eu	5,67	11,24					
64 Gd	6,16	(12)					
65 Tb	(6,74)						
66 Dy	(6,82)						
67 Ho							
68 Er							
69 Tm							
70 Yb	6,2	12,10					
71 Lu	6,15	14,7					
72 Hf	5,5	14,9					
73 Ta	7,7	*16,2* ±*0,5*					
74 W	7,98	*17,7* ±*0,5*					
75 Re	7,87	*16,6* ±*0,5*					
76 Os	8,7	*17* ±*1*					
77 Ir	9,2	*17,0* ±*0,3*					
78 Pt	8,96	18,54					
79 Au	9,223	20,5					
80 Hg	10,434	18,751	34,2				
81 Tl	6,106	20,42	29,8	50			
82 Pb	7,415	15,03	31,93	39,0	69,7		
83 Bi	7,287	19,3	25,6	45,3	56,0	94,4	
84 Po	*8,2* ±*0,4*	*19,4* ±*1,7*	*27,3* ±*0,8*				
85 At	*9,2* ±*0,4*	*20,1* ±*1,7*	*29,3* ±*0,9*				
86 Rn	10,745	*21,4* ±*1,8*	*29,4* ±*1,0*				
87 Fa	*3,98* ±*0,10*	*22,5* ±*1,8*	*33,5* ±*1,5*				
88 Ra	5,277	10,144					
89 Ac	*6,89* ±*0,6*	*11,5* ±*0,4*					
90 Th		*11,5* ±*1,0*	20,0	28,7			
91 Pa							
92 U	4						

Es ist also im Prinzip möglich, unbekannte oder zweifelhafte Werte von IE durch drei voneinander weitgehend unabhängige Extrapolationen zu bestimmen, nämlich aus den empirischen Gesetzmäßigkeiten längs der isoelektronischen Folgen, längs der Gruppen des Periodischen Systems und längs der Perioden, d.h. längs der aufeinanderfolgenden Ordnungszahlen. Bei Anwendung aller drei Methoden liegen also gleichsam drei Kurven vor, die sich in einem Punkte schneiden sollten, der dem exakten Wert der IE entspricht. Das Gesamtsystem der IE aller Atome und ihrer Ionen stellt also gleichsam ein in sich dreifach verknüpftes Gitterwerk dar, dessen unbekannte oder unsichere Punkte durch die verschiedenen Extrapolationsmethoden um so genauer bestimmt werden können, je mehr Fixpunkte in Form exakter spektroskopischer IE vorliegen.

Unter Benutzung der uns von Mrs. C. MOORE-SITTERLY freundlicherweise zur Verfügung gestellten neuesten Werte der spektroskopischen IE wurden nach diesen Methoden die uns unsicher erscheinenden Werte geprüft und unbekannte Werte so weit extrapoliert, wie das aus den gesicherten Werten möglich schien.

Die Extrapolation innerhalb der Gruppen des Periodischen Systems bot hierbei keine grundsätzlichen Schwierigkeiten. Um längs isoelektronischer Folgen zu extrapolieren, wurden die bekannten Δs-Werte der zu extrapolierenden Folge gegen die Δs-Werte einer möglichst nahe benachbarten, gut bekannten Folge jeweils logarithmisch aufgetragen. Durch die zu gleichen Ionisierungsstufen gehörenden Punkte ließ sich dann eine im allgemeinen gut extrapolierbare Kurve ziehen. Benachbarte Folgen wiesen meist parallele Kurven auf. Ein analoges Verfahren wurde auf die Differenzen zwischen zwei aufeinanderfolgenden s-Werten derselben isoelektronischen Folge angewendet. Der Unterschied der nach den verschiedenen Methoden bestimmten IE wurde als Anhalt für die Unsicherheit der Extrapolation verwendet. Eine Schwierigkeit liegt *nur* beim Bi vor, dessen IE nach unserer Systematik bei $8{,}3 \pm 0{,}2$ eV liegen sollte, während der als sicher geltende spektroskopische Wert 7,3 eV beträgt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt, in der die IE aller Atome angegeben sind, für die wir Werte mit einiger Sicherheit angeben zu können glauben. Die Fehlerabschätzungen zeigen, daß extrapolierte Werte in manchen Fällen genauer sein können als die bislang spektroskopisch berechneten.

Ein Vergleich unserer Tabelle mit der von E. LISITZIN zeigt, daß in einer Reihe von Fällen auf die Angabe von Werten verzichtet wurde, die bei LISITZIN angegeben worden sind. Hier handelt es sich hauptsächlich um die Ionen von Übergangselementen, bei denen die Extrapolation längs isoelektronischer Folgen wegen der bekannten $s-d$-Umordnung zu unsicher wird, ferner ganz allgemein um Gebiete, wo unsere Methode zwar grundsätzlich noch anwendbar ist, man sich aber zu weit von sicheren Fixpunkten entfernt und eine Fehlerabschätzung damit unmöglich wird. Insofern zeigt die Tabelle auch etwa die Grenzen auf, innerhalb derer unseres Erachtens heute Angaben über die IE von Atomen und positiven Ionen gemacht werden können. Das Material über negative Ionen ist so lückenhaft, daß die Erweiterung der Systematik in dieser Richtung nicht möglich war.

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke, Erlangen.

Eingegangen am 28. Oktober 1954.

[1]) MOORE, C. E.: Atomic Energy Levels, US. Dept. of Commerce, Nat. Bureau of Stand. Circular 467 (1949 und 1952).
[2]) SLATER, J. C.: Physic. Rev. **36**, 57 (1930).
[3]) EDLÉN, B.: Z. Physik **73**, 476 (1931); **100**, 621 (1936); **103**, 536 (1936); **104**, 188 (1937); **104**, 407 (1937). — Nova Acta Upsal. (IV) **9**, H. 6 (1934).
[4]) LISITZIN, E.: Comm. Phys.-Math. Soc. Sci. fenn. **10**, H. 4 (1938).
[5]) D'ANS, J., u. E. LAX: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin 1943.
[6]) FINKELNBURG, W.: Z. Naturforsch. **2a**, 16 (1947). — Physic. Rev. **77**, 304 (1950). — FINKELNBURG, W., u. F. STERN: Physic. Rev. **77**, 303 (1950).

Über das Vorkommen blutgruppenaktiver Substanzen in der Eibe (*Taxus cuspidata*).

Von GEORG F. SPRINGER.

Blutgruppenaktive Substanzen sind in Säugetieren, niederen Tieren[1]) und gramnegativen Bakterien[2]) gefunden worden. Der Gegenstand der vorliegenden Mitteilung ist das Vorkommen von Substanzen mit Blutgruppenaktivität in verschiedenen Teilen der Eibe (*Taxus cuspidata*). Es scheint sich dabei um den erstmaligen Nachweis von blutgruppenaktiven Substanzen in einer höheren Pflanze zu handeln.

Die höchsten Aktivitäten wurden in wäßrigen Extrakten aus Samen und Zweigen von *Taxus cuspidata* gefunden. Diese Beobachtung ließ sich an Materialien von vier verschiedenen, kilometerweit voneinander entfernten Sträucherkolonien regelmäßig erheben.

Experimentelles: Von Nadeln befreite Stämmchen und Zweige von *Taxus cuspidata* wurden mit fünffachen Gewichtsmengen destillierten Wassers im „Waring Blendor" zerkleinert.

Die Samen wurden von anhaftendem Fruchtfleisch befreit und im Mörser mit Wasser unter Zusatz chemisch gereinigten Seesandes verrieben. Die so erhaltenen wäßrigen Extrakte aus Stämmen oder Samen wurden 15 min lang im kochenden Wasserbad erhitzt, um etwaig vorhandene Fermente zu zerstören. Anschließend wurden die Extrakte auf der Nutsche durch Verbandsgaze abgesaugt. Die hellbraunen, trüben Extrakte besaßen ein p_H von 6,5. Sie wurden bei 5°C 72 Std lang gegen destilliertes Wasser unter Zusatz von Toluol erschöpfend dialysiert. Das dialysierbare Material wies etwa 10% der serologischen Gesamtaktivität auf. Der nichtdialysierbare Anteil der Extrakte wurde durch Vakuumdestillation auf dem kochenden Wasserbad auf ein Zwanzigstel seines Volumens eingeengt, und schließlich wurden die so erhaltenen Konzentrate 30 min lang mit einer Geschwindigkeit von 2500 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert. Die Sedimente,

welche keine nennenswerte serologische Aktivität zeigten, wurden verworfen. Die Überstände wurden durch wiederholte Chloroformextraktion in Anlehnung an das von SEVAG[3]) beschriebene Verfahren weiter enteiweißt. Die in dieser Weise gereinigten Lösungen wurden für die im folgenden beschriebenen serologischen Untersuchungen verwendet, und es wurden damit ebenfalls eine Reihe qualitativer chemischer Reaktionen angestellt.

Es wurde der Hämagglutinationshemmungstest angewandt. Das zu testende Material wurde in Zweierpotenzen verdünnt unter Konstanthaltung der Konzentration der Antisera und Erythrozyten. Die serologischen Testverfahren und die benutzten Testseren sind an anderer Stelle beschrieben worden[1]). Zusätzlich wurden je ein Antiserum mit „natürlichen" A- und B-Isoantikörpern verwendet. Alle Seren wurden so verdünnt, daß sie 8 bis 16 minimal-hämagglutinierende Einheiten besaßen[1]). Die in den Testen verwendete 0,85% NaCl-Lösung war mit 0,025 m Phosphatpuffer auf p_H 7,2 eingestellt.

Neutralisationsteste mit Rhesus- und M- und N-Antiseren wurden nach einer Modifikation der Methode von WITEBSKY und MOHN[4]) durchgeführt.

Die qualitativen chemischen Reaktionen, die zur Charakterisierung der aktiven Materialien ausgeführt wurden, waren Standardverfahren. Sie sind in der Methodensammlung von SUMNER und SOMERS[5]) enthalten.

Zur Bestimmung von Methylpentose wurde die von DISCHE und SHETTLES beschriebene spektrophotometrische Methode[6]) verwendet.

Mit dem wäßrigen Samenextrakt, der 1%ig in bezug auf Trockensubstanz war, wurde eine Sedimentationsanalyse in der Ultrazentrifuge (Spinco Modell E, Schlierenmethode) ausgeführt. Das Zentrifugalfeld betrug das 215000fache der Schwerkraft.

Ergebnisse. Die Resultate der serologischen Bestimmungen der Blutgruppenaktivitäten in Anteilen von 0,1 ml von wäßrigen Lösungen, die auf 1% in bezug auf das Trockengewicht der gelösten Substanzen berechnet wurden, sind in Tabelle 1 angegeben.

Stämmchen- wie Samenextrakte hemmen Immunisoseren stärker als natürliche Isoseren. Das heterologe Aal anti-O(H)-Serum gibt mit beiden Extrakten hohe Titer, während Kaninchen-Immun-anti-O(H)-Serum durch Samenextrakt in weit größerem Ausmaße gehemmt wird als durch die Stammauszüge. Die Samenextrakte besitzen auch eine stärkere Neutralisationsfähigkeit für A- und B-Isoseren.

Zum Vergleich sind die Blutgruppentiter von Bakterienlipopolysacchariden und einem Mucopolysaccharid aus entodermalem Mucin angeführt.

Die reinsten Taxus- und Bakterienpräparate sowie mehrere gereinigte Blutgruppenmucoide menschlichen Ursprungs vermochten in einer Konzentration von 1 mg pro ml in physiologischer Kochsalzlösung wirksame Anti-Rhesusagglutinine mit den Eigenschaften Anti-C, Anti-D, Anti-E und Anti-c sowie Anti-M- und -N-Agglutinine aus Kaninchenseren nicht zu hemmen. Wäßrige Extrakte aus Tannenzweigen, dem Inneren von Kokosnüssen, Erbsen, Bohnen, Apfelkernen, Ricinussamen und Spinat sowie lösliche Stärke und Amylodextrine vermochten in einer Konzentration von 10 mg pro ml keines der Anti-O(H)-, Anti-A- und Anti-B-Seren zu neutralisieren.

Tabelle 1. *Blutgruppenaktivität in teilweise gereinigten Taxus cuspidata-, Bakterienlipopolysaccharid- und hochgereinigten Intrinsic-Faktorpräparaten.*

Material	Reziproker Hemmungstiter der Agglutination*)					
	„Natürliche" Iso-Sera		Immun-Iso-Sera		Aalhetero-Sera	Kaninchen-immun-Sera**)
	Erythrozytengruppe					
	A_1	B	A_1	B	0	0
Taxus:						
Zweige und Stämmchen						
Rohextrakt	±1	±1	4	4	4000	
Gereinigter, nicht dialysierbarer Anteil	8	4	4	16	8000	16
Taxus:						
Samen						
Rohextrakt	40	24	130	640	1600	
Gereinigter, nicht dialysierbarer Anteil	130	64	260—520	640	1600	260—520
Bakterien:						
Lipopolysaccharid:						
Salmonella worthington	8		8—16	16	520	64—128
Serratia marcescens (SHEAR's tumornekrotisierendes Polysaccharid)***)	4	16	16	32—64	260	4
Entodermales Mucin:						
CASTLE's Intrinsicfaktor (aus Schweinemagen)			25000	—	6000—12000	6000

*) Bezogen auf Trockengewicht der 1%igen wäßrigen Testlösungen. — Durch Multiplikation der angegebenen Titer mit 100 erhält man die absoluten Titer.
**) Kaninchenimmunserum von Professor Dr. W. T. J. MORGAN, Lister Institute, London, England, freundlichst überlassen.
***) Von Dr. M. J. SHEAR, National Cancer Institute, Bethesda, Md., USA., gütigst zur Verfügung gestellt.

Tabelle 2. *Qualitative chemische Reaktionen der dialysierten Taxusextrakte nach Chloroformextraktion.*

Reagenz	Samen (1% Lösung)	Stämmchen (0,6% Lösung)
Eiweißreaktionen:		
Sulfosalicylsäure 10%	—	—
Trichloressigsäure 10%	—	—
Ninhydrin	—	—
Biuret	—	—
MILLON	Niederschlag	Niederschlag
	—	—
	Niederschlag	Niederschlag
Kohlenhydratreaktionen:		
MOLISCH	+++	+++
SELIWANOFF	nach 10 min Kochen +	—
EHRLICHS p-Dimethylaminobenzaldehyd ohne Alkali, Zimmertemperatur*)	+++ (kirschrot)	+ (kirschrot)
MORGAN-ELSON*)	+++ (kirschrot)	+ (kirschrot)
BIAL**) (Neuraminsäuremodifikation)[8])	+++ (rotbraun)***	+++ (braunrot)***

*) 0,1%ige Lösung.
**) 0,05%ige Lösung.
*** Farbe geht vollständig in Amylalkoholschicht, Auftreten schwärzlicher Flocken beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren.

Die Ergebnisse der qualitativen chemischen Teste, die mit den wäßrigen Extrakten aus *Taxus cuspidata* angestellt wurden, sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Während der Ausführung der Biuretreaktion bildete sich bei Zugabe von Kupfersulfat ein voluminöser Niederschlag, jedoch keine proteinpositive Färbung. Dieses Phänomen ist bereits von ANNISON und MORGAN[7]) im Laufe ihrer Untersuchung der Blutgruppensubstanz H beobachtet worden. Eine ähnliche Niederschlagsbildung bei tyrosinnegativer Farbreaktion wurde mit dem vorliegenden Material auch mit MILLONs Reagenz beobachtet.

Die folgenden Befunde dürften auf die mögliche Anwesenheit von Sialinsäure[9]) oder ähnlichen Substanzen in den Pflanzenextrakten hinweisen. Eine wahrscheinlich nahe verwandte Substanz disaccharidartigen Charakters, die zu starker Huminbildung befähigt ist und die Summenformel $C_{12}H_{22}O_{10}N$ besitzt, wurde bereits 1900 von LEATHES[10]) im Laboratorium SCHMIEDEBERGs aus paramucinösen Ovarcysten, deren Gehalt an Blutgruppenmucoiden bekannt ist, isoliert. Später wurden Farbreaktionen entdeckt, die von Sialinsäure und ähnlichen Körpern gegeben werden.

Die Farbreaktion mit EHRLICHs p-Dimethylamino-benzaldehyd war schon in der Kälte und ohne Zugabe von Natriumkarbonat stark positiv (kirschrot). Eine positive Reaktion unter den genannten milden Bedingungen wird von ODIN[11]) der Anwesenheit von Sialinsäure oder nahe verwandten Substanzen zugeschrieben, falls auch die Orzinreaktion positiv (rotviolett) ausfällt. Die Übereinstimmung dieser beiden Farbreaktionen wurde auch im vorliegenden Falle beobachtet. Es darf angenommen werden, daß die positive MORGAN-ELSON-Reaktion unter den hier vorliegenden milden Bedingungen im Stande ist, einen Nachweis von Hexosamin zu maskieren.

Während die Methylpentose-Reaktion nach DISCHE und SHETTLES bei negativem Ausfall mit Sicherheit die Abwesenheit erfaßbarer Mengen von Methylpentose anzeigt, bedarf die hier beobachtete positive Reaktion noch weiterer ergänzender Untersuchungen, ehe sie als Beweis für die Anwesenheit derartiger Zucker zu bewerten ist.

Ein 1%iger wäßriger, enteiweißter Samenextrakt wurde in der analytischen Ultrazentrifuge sedimentiert. Es wurde nur ein langsam wandernder Gipfel gefunden. Für denselben läßt sich eine Sedimentationskonstante von $S_{20} = 1{,}2 \times 10^{-13}$ sec berechnen. Unter der Annahme eines partiellen spezifischen Volumens von 0,62 und einer Diffusionskonstante zwischen 4 und 10 entspricht dieser Wert einem Molekulargewichtsbereich von 8000 bis 20000.

Die Absorption einer 0,05%igen Lösung beider Pflanzenextrakte zwischen Wellenlängen von 220 bis 350 mμ zeigte im BECKMAN-Modell-DU-Spektrophotometer eine erhebliche Absorption, jedoch keine signifikanten Minima oder Maxima. Letzteres wurde auch von MORGAN und Mitarbeitern für menschliche Blutgruppensubstanzen festgestellt[7]),[12]),[13]),[14]).

Zusammenfassung. Die vorliegende Arbeit zeigt, daß wäßrige Extrakte aus den Samen und Zweigen von *Taxus cuspidata* Substanzen enthalten, die die Agglutinine Anti-A, Anti-B und Anti-O(H) zu neutralisieren vermögen.

Der Autor ist Herrn Dr. J. E. HAYES jr. für Hilfe bei der Durchführung des Ultrazentrifugenexperimentes und für die Bestimmung der Sedimentationskonstante zu großem Dank verpflichtet.

Alle Erythrozyten und einige Rhesusantisera wurden durch die Freundlichkeit von Capt. J. F. MOHN M. C. erhalten.

Diese Untersuchung wurde durch die Research and Development Division, Office of The Surgeon General, Department of the U.S. Army, unterstützt unter Kontrakt No. DA-49-007-MD-463.

Pepper-Laboratorien für klinische Medizin (Direktor Dr. R. F. NORRIS), Hospital der University of Pennsylvania, Philadelphia, Pa., und Immunology Division Army Medical Service Graduate School, Washington, D.C.; USA.

Eingegangen am 18. Dezember 1954.

[1]) SPRINGER, G. F., C. S. ROSE u. P. GYÖRGY: J. Labor. a. Clin. Med. **43**, 532 (1954).
[2a]) ISEKI, S. GUNMA: J. Med. Sci. **1**, 1 (1952).
[3b]) SPRINGER, G. F., u. P. GYÖRGY: In Vorbereitung.
[3]) SEVAG, M. G.: Biochem. Z. **273**, 419 (1934).
[4]) WITEBSKY, E., u. J. F. MOHN: J. of Exp. Med. **82**, 143 (1945).
[5]) SUMNER, J. B., u. G. F. SOMERS: Laboratory Experiments in Biological Chemistry. New York: Academic Press 1949.
[6]) DISCHE, Z., u. L. B. SHETTLES: J. of Biol. Chem. **175**, 595 (1948).
[7]) ANNISON, E. F., u. W. T. J. MORGAN: Biochemic. J. **52**, 247 (1952).
[8]) KLENK, E., u. H. LANGERBEINS: Z. physiol. Chem. **270**, 185 (1941).
[9]) BLIX, G.: Z. physiol. Chem. **240**, 43 (1936).
[10]) LEATHES, J. B.: Arch. exp. Path. u. Pharmakol. **43**, 245 (1900).
[11]) ODIN, K.: Nature [London] **170**, 663 (1952).
[12]) AMINOFF, D., W. T. J. MORGAN u. W. M. WATKINS: Biochemic. J. **46**, 426 (1950).
[13]) ANNISON, E. F., u. W. T. J. MORGAN: Biochemic. J. **50**, 460 (1952).
[14]) GIBBONS, R. A., u. W. T. J. MORGAN: Biochemic. J. **57**, 283 (1954).

Kurze Originalmitteilungen.

Für die Kurzen Originalmitteilungen sind ausschließlich die Verfasser verantwortlich.

Über die Einwirkung von Ultraschall auf die Leitfähigkeit und Fluoreszenz von Zinksulfid- und Cadmiumsulfidkristallen.

Regt man einen ZnS- oder auch CdS-Kristall durch weißes Licht bzw. UV-Licht zur Leitfähigkeit an und setzt ihn gleichzeitig einer Ultraschallbestrahlung aus, so kann man ein

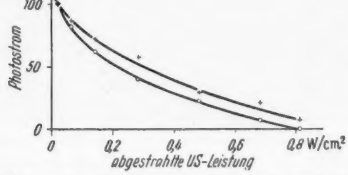


Fig. 1. Absinken des Photostroms eines ZnS- und CdS-Kristalls nach Einwirkung von Ultraschall verschiedener Leistungen.

rasches Absinken der Leitfähigkeit bis auf einen konstanten Endwert beobachten. Fig. 1 zeigt die Abnahme des Photostroms eines mit weißem Licht angeregten ZnS- und CdS-Kristalls in Abhängigkeit von der pro cm² abgestrahlten Ultraschallleistung (US-Frequenz = 800 kHz) des Senders. Schaltet man den US-Sender ab, so steigt der Photostrom an und erreicht nach mehreren Minuten wieder seinen Ausgangswert. Erhöht man jedoch nach Abschalten des US-Senders kurzzeitig die Spannung am Kristall, z. B. von 12 V auf etwa 100 V (antippen genügt) und legt dann wieder die normale Betriebsspannung von 12 V an die Elektroden des Kristalls, so stellt sich *momentan* der Anfangswert des Photostroms wieder ein. Der Versuch konnte mit jedem Kristall beliebig oft wiederholt werden und führte zu reproduzierbaren Werten. Es handelt sich also um eine reversible Wirkung des Ultraschalls auf die Leitfähigkeit von ZnS- und CdS-Kristallen, wobei noch zu prüfen ist, bis zu welchen Ultraschalleistungen die Reversibilität bestehen bleibt. (Leider standen uns zur Zeit nur US-Leistungen bis zu 0,8 W pro cm² zur Verfügung.) Weiterhin versuchten wir zunächst visuell die Einwirkung des Ultraschalls auf die Fluoreszenz von grünleuchtenden ZnS- und rotleuchtenden CdS-Kristallen bei Anregung mit UV-Licht zu beobachten. Eine Veränderung der Fluoreszenzintensität war unter den gegebenen Bedingungen an keinem Kristall festzustellen, selbst bei Beschallung mit 0,8 W/cm². Es ist noch eine Reihe von Versuchen nötig, ehe eine Deutung der beobachteten Erscheinungen vorgenommen werden darf.

Eine ausführliche und erweiterte Arbeit erscheint an anderer Stelle.

Institut für Medizin und Biologie, Berlin-Buch, der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Abteilung Biophysik.

LIESELOTT HERFORTH und JOHANNES KRUMBIEGEL.

Eingegangen am 19. November 1954.

Die Brennspannungsabsenkung der normalen Glimmentladung durch Kathodenbestrahlung.

Es ist bereits seit langem bekannt, daß man den Kathodenfall einer normalen Glimmentladung oder, was damit gleichlaufend ist, deren Brennspannung U_n durch Bestrahlung der Kathode mit Licht absenken kann[1]). Welcher funktionelle Zusammenhang dabei zwischen Absenkung der Brennspannung ΔU_n und der durch die Bestrahlung geweckten Fremdstromdichte j_0 an der Kathode (Dichte der reinen Photoelektronenemission, gemessen bei einer Spannung unterhalb der Ionisierungsspannung des Füllgases) besteht, ist jedoch nicht bekannt. Wir können zu dieser Frage einen Beitrag leisten.

Um eine gut meßbare Absenkung der Brennspannung einer normalen Glimmentladung zu erzielen, ist es notwendig, lichtelektrisch sehr empfindliche Kathoden zu verwenden. Für den gedachten Zweck haben wir die zusammengesetzte Photokathode des Strukturtyps [Ag]—KH—K[2]) als sehr geeignet erkannt. Wir benutzten daher Photozellen, die mit diesen Kathoden versehen und in der üblichen Weise mit etwa 0,1 Torr Argon gefüllt waren. An solchen Photozellen konnten wir schon früher zeigen[3]), daß deren Kathoden auch im Gebiet der selbständigen Entladung ohne Bedenken betrieben werden dürfen, wenn bestimmte, aus der Erfahrung hergeleitete Belastungsgrenzen beachtet werden. Die genannten Kathoden dürfen nicht so hoch belastet werden, daß irreversible Ermüdungserscheinungen auftreten. Wir sind bei unseren Versuchen von einer normalen Glimmentladung mit einer Brennspannung von etwa 120 V und Stromdichten von $2 \cdot 10^{-6}$ Amp/cm² an der Kathode ausgegangen. Unter Konstanthaltung der treibenden Spannung und des Stabilisierungswiderstandes wurde die Kathode mit dem unzerlegten Licht einer Glühlampe bestrahlt. Als Maß für die Bestrahlungsstärke dient gemäß dem photoelektrischen Proportionalitätsgesetz die Fremdstromdichte j_0. Die durch die Bestrahlung bewirkte Absenkung der Brennspannung gelangte zur Messung. Dabei müssen hohe Anforderungen an Genauigkeit gestellt werden. Es ist erforderlich, bei Brennspannungen, die etwa 120V betragen, Erniedrigungen von 1 V mit einer Genauigkeit von 1% festzustellen. Diese Forderung ließ sich durch Anwendung einer Kompensationsmethode erfüllen. Der Hauptteil der an der Entladungsstrecke liegenden Spannung wird hierbei durch eine Hilfsspannung kompensiert, so daß die Brennspannungsänderungen mit einem empfindlichen Elektrometer gemessen werden können. Unsere Versuche haben nun ergeben, daß die Absenkung der Brennspannung ΔU_n proportional der Fremdstromdichte j_0 erfolgt. Man könnte geneigt sein, auf Grund des verwickelten Trägergeschehens in einer Glimmentladung für diese Absenkung einen komplizierteren funktionellen Zusammenhang zu erwarten. In dem bis jetzt untersuchten Bereich der Bestrahlungsstärke finden wir einen linearen Zusammenhang. Die erzielbare Reproduzierbarkeit ist gut. Zwischen den beiden durchgeführten Meßreihen (vgl. Fig. 1) lag eine Zeitspanne von drei Tagen.

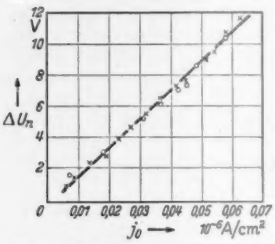


Fig. 1. Brennspannungsabsenkung der normalen Glimmentladung durch Kathodenbestrahlung mit Licht. 1. Meßreihe ○○○; 2. Meßreihe +++.

Eine Brennspannungsabsenkung läßt sich auch herbeiführen, indem man, wie DEIMEL[4]) gezeigt hat, die Entladungsstrecke einer Vorionisierung unterwirft. Er kommt zu dem — im Vergleich zu unserer Methode der Kathodenbestrahlung — interessanten Ergebnis, daß zwischen der Brennspannungsabsenkung und der Intensität der Vorionisierung ebenfalls ein linearer Zusammenhang besteht.

Es steht zu erwarten, daß die von uns aufgefundene Gesetzmäßigkeit an beliebigen Glimmentladungsstrecken feststellbar ist, wenn die Kathode zwecks Darstellung der erforderlichen Fremdstromdichte nur genügend kurzwellig und intensiv bestrahlt werden kann und die Struktur der Kathodenoberfläche während des Entladungsgeschehens genügend stabil bleibt.

Ausführliche Mitteilungen über unsere Versuche und ihre Auswirkung auf die Theorie der Glimmentladung erfolgen an anderer Stelle. — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die apparative Unterstützung.

Stuttgart, Elektrotechnisches Institut der Technischen Hochschule.

WERNER KLUGE und ARNO SCHULZ.

Eingegangen am 29. November 1954.

[1]) DEMBER, H., u. G. GEHLHOFF: Verh. dtsch. physik. Ges. 8, 9 (1906). — GEHLHOFF, G.: Verh. dtsch. physik. Ges. 12, 411 (1910). — SALZWEDEL, E.: Ann. Physik 82, 305 (1927). — ROGOWSKI, W.: Arch. Elektrotechn. 25, 572, (1931). — SEELIGER, R.: Einführung in die Physik der Gasentladungen, 2. Aufl. Leipzig 1934.

[2]) BOER, J. H. DE: Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen, S. 156/57. Leipzig 1937.

[3]) KLUGE, W., u. A. SCHULZ: Z. angew. Physik 6, 364 (1954).

[4]) DEIMEL, C.: Physik. Z. 37, 610 (1936).

Elektronengeschwindigkeiten bei der Hohlkathode.

Wird die Innenwand eines Hohlraumes mit Emissionsmasse versehen, so emittiert er aus kleinen Öffnungen in der Wandung, besonders bei kleinen Anodenspannungen, bedeutend größere Ströme[1]) als eine normale Kathode mit einer Fläche, die gleich der Öffnung ist. Die bisherigen Erklärungsversuche[2]) sind recht unbefriedigend. Wir sind im Rahmen einer Untersuchung über die Wechselwirkung von Elektronen bei hohen Raumladungsdichten[3]) zu der Erkenntnis gelangt, daß in dem Hohlraum anomal große Elektronengeschwindigkeiten entstehen, wie sie auch schon von H. BOERSCH[4]) beschrieben worden sind. Die Abweichung vom CHILD-LANGMUIR-Gesetz hätte danach ihren Grund darin, daß ein beträchtlicher Teil der Elektronen die Öffnung mit einer wesentlich von Null verschiedenen Geschwindigkeit durchquert.

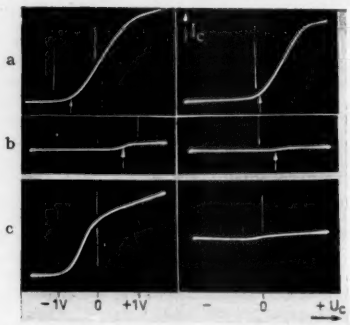


Fig. 1 a—f. Oszillogramme für die Hohlkathode (a, b, c) und für die Normalkathode (d, e, f). Näheres im Text.

Zum Beweis dieser Behauptung haben wir eine Röhre gebaut, die es erlaubt, durch Verwendung einer Gegenfeldmethode[5]) die Elektronengeschwindigkeiten einer normal emittierenden Kathode mit denen einer Hohlkathode zu vergleichen. Der Kathodenkörper ist für die beiden Fälle der gleiche Nickelzylinder (12 mm ⌀). Der Zylinder emittiert nach einer Richtung nur von der Außenseite, nach der entgegengesetzten Richtung nur aus Schlitzen. Die verschließenden Stirnflächen des Kathodenzylinders, die auch emittieren, werden geheizt. In 3 mm Abstand befindet sich die zylindrische Anode mit je sechs 0,2 mm breiten Schlitzen auf jeder Seite und dahinter der Kollektor mit 1,2 mm breiten Schlitzen, an die eine Wechselspannung von 1,25 V_{eff} gelegt wird. In der Fig. 1 werden die Oszillogramme für die Hohlkathode (a, b, c) mit den entsprechenden für die Normalkathode (d, e, f) verglichen. Die Maximalgeschwindigkeit bei 3,2 V Anodenspannung und 1047° K liegt danach für die Hohlkathode (a) um 0,6 V höher als für die Normalkathode (d). Der Unterschied beruht *nicht* auf verschiedenen Kontaktpotentialen, wie die Messungen an den auf etwa 600° K (b) und etwa 790° K (e) abgekühlten Kathoden zeigen. Der Temperaturunterschied von etwa 450° erhöht also die Elektronenenergie um über 1 V. Daß die Hohlkathode Elektronen mit sehr hoher Energie auch ohne Zugspannung emittiert, zeigt der Vergleich (c und f) bei $U_a = 0$ V und 1047° K (aufgenommen mit 6mal höherer Verstärkung).

Eine Emission aus der Öffnung wird sowohl mit größeren Energien als auch unter allen Winkeln stattfinden. Damit würde sich auch zwangslos der mehrfach beobachtete Effekt erklären, daß die Stromdichte am Rand erhöht erscheint,

was also durch Fokussierung im Absaugfeld zustande kommen würde und nicht eine dem Emissionsakt eigentümliche Erscheinung ist. Auch die in [2b]) beschriebene Vergrößerung der Stromstärke durch Temperaturerhöhung, sogar im „Raumladungsgebiet", ist eine Folge der mit der Temperaturerhöhung verbundenen Vergrößerung der Elektronenaustrittsgeschwindigkeit; das bedeutet gleichzeitig eine Verringerung der Raumladung, also eine Erhöhung der Feldstärke an der Kathode und damit größeren Emissionsstrom.

Entwicklungsabteilung der Röhrenfabrik der Siemens & Halske AG, München.

W. VEITH.

Eingegangen am 1. Dezember 1954.

[1]) BABCOCK, M. L., D. F. HOLSHOUSER u. H. v. FOERSTER: Physic. Rev. **91**, 755 (1953). — MÜLLER, G. E.: Trans. Inst. Radio Engrs. **1953**, 33—36.
[2]) a) SHELTON, H., u. L. D. SMULLIN: 14. Annual Conference of Physics and Electronics, M.I.T., 25.—27. März 1954 (1954); vgl. insbes. S. 54—57. — b) KUMPFER, B. D., u. H. BRETT: Convent Rec. Inst. Radio Engrs., Teil 3, S. 66, 1954.
[3]) VEITH, W.: Im Druck.
[4]) BOERSCH, H.: Naturwiss. **40**, 267 (1953).
[5]) PFETSCHER, O., u. W. VEITH: Le vide **1954**, 52, 181.

FRESNELscher Interferenzversuch mit einem Biprisma für Elektronenwellen.

In dem in Fig. 1a dargestellten FRESNELschen Interferenzversuch verwandelt das Biprisma den mit monochromatischem Licht beleuchteten Spalt in eine kohärente Doppellichtquelle.

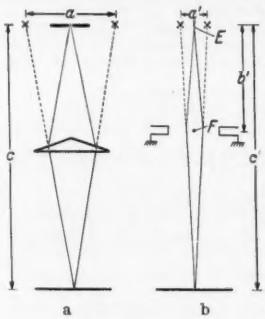


Fig. 1 a u. b. a FRESNELsches Biprisma. *Beispiel:* Abstand: Spalt—Schirm $c = 100$ cm; Abstand der kohärenten Quellen $a = 1$ cm; Wellenlänge des Lichtes $\lambda_L = 5000$ Å; Streifenabstand $\Delta_L = \lambda_L \cdot c/a = 0{,}5 \cdot 10^8/10^4\ \mu = 50\ \mu$. b Elektronenoptisches Biprisma. $E = 500$ Å-Elektronensonde; $F = 3\ \mu$-Faden an $+10$ V Spannung. *Beispiel:* Abstand: Elektronensonde—Schirm $c' = 23$ cm; Abstand der kohärenten Quellen $a' = 10\ \mu$; Abstand: Elektronensonde—Biprisma $b' = 5$ cm; Wellenlänge der Elektronen $\lambda_{el} = 0{,}07$ Å; Streifenabstand $\Delta_{el} = \lambda_{el} \cdot c'/a' = 0{,}07 \cdot 23 \cdot 10^8/10^5$ Å $= 1600$ Å.

Auf dem Beobachtungsschirm entstehen je nach Gangunterschied der beiden Wellenzüge Maxima und Minima, wobei die Interferenzfransen einen Abstand von $\Delta_L = \lambda_L \cdot c/a$ haben. Aus geometrischen Gründen muß die Spaltbreite kleiner als Δ_L sein.

Im folgenden wird gezeigt, daß sich dieser Interferenzversuch der Lichtoptik auch mit Elektronenwellen durchführen läßt. In Fig. 1b ist die Versuchsanordnung für den Interferenzversuch mit Elektronenstrahlen skizziert. Das elektronenoptische Biprisma besteht aus einem isoliert befestigten metallisierten Quarzfaden von $3\ \mu$ Dicke und zwei Erdelektroden, die vom Faden einen Abstand von 2 mm haben. Eine Fadenspannung von etwa $+10$ V bewirkt bereits die gewünschte Strahlumlenkung. Für die in Fig. 1b eingetragenen Abstände errechnet sich für 30 kV-Elektronen eine Streifenbreite von $\Delta_{el} = \lambda_{el} \cdot c'/a' = 0{,}07 \cdot 23 \cdot 10^8/10^5 = 1600$ Å. Eine 65fache elektronenoptische Nachvergrößerung ergibt einen Streifenabstand von $10\ \mu$, der von den üblichen, in der Elektronenmikroskopie benutzten Emulsionen noch aufgelöst wird. Die geometrische Bedingung, daß die Elektronensonde kleiner als der Streifenabstand von 1600 Å sein muß, wird durch zweistufige Verkleinerung einer üblichen Elektronenquelle auf etwa 500 Å erreicht.

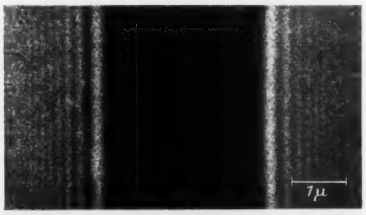


Fig. 2. Schattenwurf des $3\ \mu$-Fadens durch die 500 Å-Elektronensonde.

In Fig. 2 ist der Schattenwurf des zunächst noch auf Erdpotential befindlichen $3\ \mu$-Fadens durch die 500 Å-Elektronensonde in 9000facher Vergrößerung wiedergegeben. Die 3,6fache elektronen-schattenmikroskopische Vergrößerung wurde mit einer Elektronenlinse 65fach weitervergrößert und schließlich lichtoptisch 40fach nachvergrößert. Beiderseits des Fadens zeigen sich erwartungsgemäß FRESNELsche Beugungssäume. Läßt man jetzt das elektronenoptische Biprisma durch stetige Erhöhung des positiven Fadenpotentials wirksam werden, so wandern die Bildhälften übereinander. Durch diese Überlagerung der beiden kohärenten Wellenzüge erscheint deutlich ein feines äquidistantes Streifensystem. In Fig. 3 sind an die 100 Interferenzstreifen in dem oben berechneten Abstand von 1600 Å zu erkennen. Die Kohärenzlänge des Elektronenwellenzuges beträgt also mindestens $100 \cdot \lambda = 7$ Å.

Das Gelingen dieses Experimentes verdient nach Meinung der Verfasser besondere Aufmerksamkeit im Hinblick auf die aktuelle Frage der Möglichkeit der Interferometrie mit Elektronenwellen. Die bisherige Aufspaltung eines Elektronenstrahls in kohärente Teilstrahlen durch BRAGGsche Reflexionen [1-4]) wird im elektronenoptischen Biprisma durch bequem einstellbare Potentialfelder geleistet. Über weitere Versuche wird demnächst berichtet.

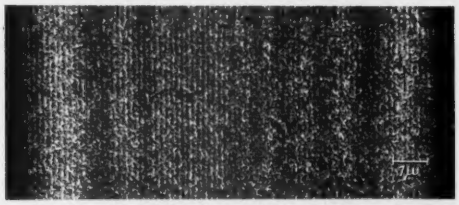


Fig. 3. Mit dem elektronenoptischen Biprisma erzeugte Interferenzstreifen. Strahlspannung 30 kV; $\lambda_{el} = 0{,}07$ Å. Vergrößerung 5600fach.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Firma Carl Zeiss in Oberkochen danken wir für apparative Leihgaben.

Physikalisches Institut der Universität Tübingen, Abteilung für Experimentelle und Angewandte Physik.

G. MÖLLENSTEDT und H. DÜKER.

Eingegangen am 21. Oktober 1954.

[1]) MITSUISHI, T., H. NAGASAKI u. R. UYEDA: Proc. Jap. Acad. **27**, Nr. 2 (1951).
[2]) MÖLLENSTEDT, G.: Optik **10**, 72 (1953).
[3]) RANG, O.: Z. Physik **136**, 464 (1953).
[4]) MARTON, L.: Physic. Rev. **90**, (1953).

Über die Hyperfeinstruktur des Tm II-Spektrums und die Kernmomente von Tm^{169}.

Die Hyperfeinstruktur des Tm-Spektrums ist bisher nur von SCHÜLER und SCHMIDT[1]) an einigen nicht in ein Termschema eingeordneten Linien im Sichtbaren untersucht worden. Die Autoren fanden an 12 Linien eine Dublettstruktur mit ungefähr gleich starken Komponenten, an einer Linie darüber hinaus zwei schwache Komponenten; daraus wurde auf die Kerndrehimpulsquantenzahl $\frac{1}{2}$ geschlossen. Inzwischen sind von MEGGERS[2]) etwa 200 Linien des Tm II-Spektrums eingeordnet worden, die von den 4 Termen des Grundzustandes $4f^{13}\,6s$ zu 66 höher liegenden Termen führen. Es erschien uns lohnend, die Hyperfeinstrukturaufspaltungen einiger dieser Linien mit einem FABRY-PEROT-Interferometer zu untersuchen, um die Kerndrehimpulsquantenzahl zu überprüfen und das bisher unbekannte magnetische Kerndipolmoment zu berechnen.

20 Linien im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 4000$ Å und $\lambda = 3500$ Å zeigen eine Dublettstruktur mit ungefähr gleich starken Komponenten, die Aufspaltungen betragen bis zu $155 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}; an $\lambda = 3848{,}01$ Å werden drei Komponenten beobachtet, aus deren Intensitätsverhältnis, ebenso wie aus der Dublettstruktur der übrigen Linien, auf die Kerndrehimpulsquantenzahl $I = \frac{1}{2}$ geschlossen werden kann. Der von SCHÜLER und SCHMIDT angegebene Wert kann damit als gesichert gelten. Das magnetische Kernmoment wurde auf drei voneinander unabhängigen Wegen bestimmt: a) aus der Aufspaltung des Termes $^3F_4^0$, b) aus der Differenz der Aufspaltungen

der Terme $^3F_4^0$ und $^3F_3^0$, c) aus der Differenz der Aufspaltungen der Terme $^3F_2^0$ und $^1F_3^0$. Bei der Berechnung wurde im wesentlichen Gebrauch von der FERMI-GOUDSMIT-SEGRÈ-Formel gemacht. Die drei Methoden liefern übereinstimmend den Wert

$$\mu_I = -0{,}20 \pm 0{,}03 \text{ Kernmagnetonen.}$$

Das Vorzeichen des gefundenen magnetischen Kernmomentes steht im Widerspruch zum Schalenmodell des Kernes, das bei $Z = 69$ und $I = \frac{1}{2}$ ein $s_{\frac{1}{2}}$-Proton mit positivem magnetischem Moment verlangen würde[3]).

Herrn Professor Dr. H. KOPFERMANN danken wir für die Anregung und stetige Förderung dieser Arbeit. Eine ausführliche Veröffentlichung erscheint nach Abschluß der Untersuchungen in der Zeitschrift für Physik.

Heidelberg, I. Physikalisches Institut der Universität.

KARL HEINZ LINDENBERGER und ANDREAS STEUDEL.

Eingegangen am 3. Dezember 1954.

[1]) SCHÜLER, H., u. TH. SCHMIDT: Naturwiss. **22**, 838 (1934).
[2]) MEGGERS, W. F.: Rev. Mod. Physics **14**, 96 (1942).
[3]) Vgl. z.B. KLINKENBERG, P. F. A.: Rev. Mod. Physics **24**, 63 (1952).

Zur Paarerzeugung von Hyperonen und schweren Mesonen.

In einem aus 40 Schichten von je 600 μ Dicke bestehenden Kernemulsionsblock, der 7 Std auf einer mittleren Höhe von 27 km exponiert worden war, wurde eine Kernreaktion vom Typ $28 + 29p$ aufgefunden, bei der sowohl ein positives τ-Meson als auch ein Hyperon emittiert werden *). Das τ-Meson selbst wie auch alle seine 3 Sekundärteilchen kommen innerhalb der Emulsion zur Ruhe. Die letzteren, deren Bahnen innerhalb des Meßfehlers von 1° in einer Ebene liegen, zeigen in 2 Fällen an ihrem Ende das charakteristische Bild, das durch das Zerfallsschema $\pi \to \mu \to e$ gekennzeichnet wird, während von dem Endpunkt der Bahn des dritten Teilchens nur die Spur eines langsamen Elektrons ausgeht, was darauf hindeutet, daß dieses dritte, negative Teilchen von einem der schweren Kerne aus der Emulsion eingefangen wurde. Aus der Änderung der Korndichte entlang der Bahn dieses Teilchens ergibt sich, daß es sich auch bei ihm um ein π-Meson handelt. Auch ist nur unter dieser Voraussetzung der Gesamtimpuls der drei Teilchen gleich Null. Die bekannte Energie-Reichweite-Beziehung erlaubt dann, aus der Länge der Spuren auf die kinetische Energie der π-Mesonen im Augenblick des Zerfalls und damit auf die Masse des τ-Mesons zu schließen. Unter Berücksichtigung der bei der Exposition zwischen den Emulsionslagen befindlichen Folien aus Reispapier von etwa 40 μ Dicke und des Feuchtigkeitsgehalts der Emulsion ergibt sich $m_\tau = 963 \pm 0{,}5\, m_{el}$. Läßt man den Feuchtigkeitsgehalt unberücksichtigt, so erhält man: $m_\tau = 967 \pm 0{,}5\, m_{el}$, einen Wert, der fast genau mit den Ergebnissen anderer Autoren[1]),[2]),[3]) übereinstimmt. In der Tat scheinen einige Verfasser die Energie-Reichweite-Beziehung für ideal trockene Emulsionen angewendet zu haben.

Korndichtemessungen an der Spur des Hyperons, die für eine direkte Massenbestimmung durch Streumessung zu steil verläuft, zeigen, daß das Teilchen im Fluge zerfallen ist. Aus dem Grad der Änderung der Korndichte entlang seiner Bahn erhält man für das Sekundärteilchen einen Massenwert von $271 \pm \frac{105}{106}$ Elektronenmassen; es handelt sich also wahrscheinlich um ein π-, vielleicht auch um ein μ-Meson. Bei Zugrundelegung eines Zwei-Teilchen-Zerfalls nach dem Schema

$$Y^{\pm} \to L^{\pm} + n + Q$$

(Y = Hyperon; $L = \pi$- oder μ-Meson; n = Neutron; Q = Energietönung im Schwerpunktsystem) ergibt sich dann unter der ersten Annahme: $Q = 135 \pm \frac{15}{19}$ MeV und $m_Y = 2374 \pm \frac{29}{37} m_{el}$. Für die zweite, unwahrscheinlichere Annahme ($L = \mu$-Meson) lauten die entsprechenden Werte 97 MeV und 2235 m_{el}. Für den Fall, daß es sich in Wirklichkeit um einen Mehrteilchenzerfall handeln sollte, stellen diese Werte untere Grenzen dar. Die mit der ersten Annahme gewonnenen Werte stimmen jedoch gut mit denjenigen überein, die von verschiedenen Arbeitsgruppen für geladene und entweder im Fluge [4–7]) oder im Ruhezustand [8]),[9]) zerfallende Hyperonen erhalten wurden.

In ihrem eigenen jeweiligen Bezugssystem beträgt die Flugzeit des τ-Mesons $2 \cdot 10^{-10}$ sec, die des Hyperons bis zum Augenblick des Zerfalls $4 \cdot 10^{-11}$ sec. Das τ-Meson wird mit einer kinetischen Energie von 63 MeV, das Hyperon mit einer solchen von etwa 90 MeV emittiert.

Da nunmehr bereits eine Reihe von Ereignissen gefunden wurde[10–14]), in denen schwere instabile Teilchen — Hyperonen und K-Mesonen — paarweise auftreten, kann die mindestens gelegentliche Erzeugung dieser Teilchen in Paaren als erwiesen angesehen werden. Ob die Paarerzeugung allerdings die Regel ist, wie es in einigen theoretischen Arbeiten[15]) zur Erklärung der relativ langen Lebensdauern gefordert wird, kann noch nicht entschieden werden, da es in den wenigen Fällen, in denen bei einer Kernzertrümmerung die Emission eines Hyperons oder K-Mesons beobachtet wurde, nicht möglich war, sämtliche Teilchen zu identifizieren, die ebenfalls emittiert wurden. Es verdient jedoch Beachtung, daß unter den gemeinsam mit einem Hyperon erzeugten K-Mesonen sowohl τ- als auch κ-Mesonen auftreten. Diese beiden Teilchen haben also neben ihrer ähnlichen Masse auch diese Eigenschaft gemeinsam, was die auf der Tagung in Bagnères-de-Bigorre (1953) zum Ausdruck gekommene Vermutung stützt, daß τ und κ sich lediglich durch verschiedenartige Zerfallsschemata unterscheiden.

Eine ausführlichere Beschreibung des hier geschilderten Ereignisses, das in dem Bericht von M. DEUTSCHMANN[16]) abgebildet ist, und der Meßergebnisse wird an anderer Stelle erscheinen.

Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen.

K. GOTTSTEIN.

Eingegangen am 11. Dezember 1954.

*) Zu der hier verwendeten Nomenklatur siehe E. AMALDI u. a. Naturwiss. **41**, 56 (1954).

[1]) Padua-Gruppe: Nuovo Cimento (in Druck).
[2]) AMALDI u. Mitarb.: Bagnères-Report, S. 157. 1953.
[3]) POWELL, C. F.: Nuovo Cimento, Suppl. **11**, 165 (1954).
[4]) LAL, D., YASH PAL u. B. PETERS: Physic. Rev. **92**, 438 (1953).
[5]) CECCARELLI, M., u. M. MERLIN: Nuovo Cimento **10**, 1207 (1953).
[6]) BARRETT, P. H.: Physic. Rev. **94**, 1328 (1954).
[7]) FRIEDLANDER, M. W.: Philos. Mag. **45**, 418 (1954).
[8]) BONETTI, A., R. LEVI SETTI, M. PANETTI u. G. TOMASINI: Nuovo Cimento **10**, 1736 (1953).
[9]) KING, D. T., N. SEEMAN u. M. M. SHAPIRO: Physic. Rev. **92**, 838 (1953).
[10]) Bristol-Gruppe: Philos. Mag. **45**, 855 (1954).
[11]) DEBENEDETTI, A., C. M. GARELLI, L. TALLONE u. M. VIGONE: Nuovo Cimento **12**, 369, 467 (1954).
[12]) LAL, D., YASH PAL u. B. PETERS: Proc. Indian Acad. Sci. **38**, 398 (1953).
[13]) FOWLER, W. B., R. P. SHUTT, A. M. THORNDIKE u. W. L. WHITTEMORE: Physic. Rev. **93**, 861 (1954).
[14]) THOMPSON, R. W., J. R. BURWELL, R. W. HUGGETT u. C. J. KARZMARK: Physic. Rev. **95**, 1576 (1954).
[15]) GELL-MANN, M., u. A. PAIS: Proceedings of the International Physics Conference, Glasgow, July 1954. Weitere Literaturangaben siehe dort und in [13]).
[16]) DEUTSCHMANN, M.: Naturwiss. (im Druck).

Prinzipielle Betrachtungen im Periodischen System der Elemente. Kosmische Häufigkeiten *).

Es ist mehrfach diskutiert worden, ob die Verteilung der kosmischen Häufigkeiten der Elemente einer Gesetzmäßigkeit folgt oder ob nur Wahrscheinlichkeitsbedingungen dafür maßgebend sind. Um gegebenenfalls einer Gesetzmäßigkeit auf die Spur zu kommen, wurden die kosmischen Häufigkeiten (bzw. deren Logarithmen) mit der „periodischen Isotopentabelle" kombiniert, wie sie in der Fig. 4 einer früheren Mitteilung[1]) dargestellt worden ist. Da den Isotonen in dieser Tabelle, also den Neutronen beim Aufbau des Atomkerns offensichtlich eine besondere Bedeutung zukommt, wurden die kosmischen Häufigkeiten der Isotope auf die Isotonenlinien eingetragen. Die Häufigkeitswerte sind entnommen einer Zusammenstellung [SUESS[2])], in der die Verteilung der kosmischen Häufigkeiten (bezogen auf die Gesamthäufigkeit von Si = 100) in Beziehung gebracht wird zu den Neutronenüberschüssen bzw. zu den Isotopen der einzelnen Elemente.

In die Isotopentabelle sind die kosmischen Häufigkeiten senkrecht zur Ebene des Papiers eingezeichnet, und zwar nach dem Parameter $(P - U)$ — Protonenzahl minus Überschuß — angeordnet. Fig. 1 berücksichtigt die Isotonenlinien N 50, N 54, N 58, N 62, N 70, N 74, N 78, N 82. Diese Figur diene als Beispiel für die allgemeine Verteilung der Häufigkeitswerte, die nach demselben Prinzip von N 2 bis N 126 eingezeichnet sind, aber aus Raummangel in dieser Mitteilung noch nicht gebracht werden können.

*) XII. Mitteilung.

Diese Betrachtungsweise läßt folgendes erkennen.

1. Eine Regelmäßigkeit ist in der Verteilung der kosmischen Häufigkeiten insbesondere nach N 20 festzustellen.

2. Die in der Fig. 1 einer früheren Mitteilung[3]) betonten Verschiebungen des stabilen Gebietes bei den magischen Zahlen N 50 und N 82 treten deutlich hervor.

3. Die Isotonenlinien $2x(2n+1)$ und $2x\,2n$ sind je für sich gruppiert. (n = eine ganze Zahl 1, 2, 3, ...)

4. Es zeichnen sich drei voneinander verschiedene Haupttypen der Kurven ab:

a) Vier Isotope kommen auf einer Isotonenlinie vor. Das Maximum entspricht dem zweitniedrigsten $(P-U)$.

b) Drei Isotope kommen auf einer Isotonenlinie vor. Das Maximum liegt auf dem mittleren Wert von $(P-U)$.

c) Drei Isotope kommen auf einer Isotonenlinie vor. Das Maximum entspricht dem niedrigsten $(P-U)$.

5. Nur ausnahmsweise kommen Isotonenlinien vor, wo nur zwei oder sogar fünf Punkte besetzt sind.

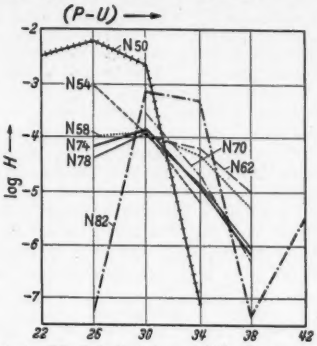


Fig. 1. Kosmische Häufigkeit einiger stabiler Isotope, geordnet nach Isotonenlinien.

Diese Beobachtungen lassen folgende Deutung zu. Die kosmischen Häufigkeiten der Isotope sind keineswegs unregelmäßig verteilt, sondern weisen — nach den Isotonen geordnet — eine gewisse Regelmäßigkeit auf. Dem Parameter $(P-U)$ scheint eine Bedeutung zuzukommen, worauf an anderer Stelle einzugehen sein wird.

Stockholm, Djursholm.

S. K. Asunmaa und Richard Lepsius.

Eingegangen am 4. November 1954.

[1]) Lepsius, R., u. S. K. Asunmaa: Naturwiss. **41**, 221 (1954).
[2]) Suess, H. E.: Z. Naturforsch. **2a**, 311, 604 (1947).
[3]) Lepsius, R., u. S. K. Asunmaa: Naturwiss. **39**, 477 (1952).

Ermittlung des Ionencharakters mit Hilfe der Stabilitätsquotiententheorie.

R. T. Sanderson[1]) verdanken wir durch die Neufassung des Begriffes der Elektronegativität (EN) mit Hilfe der Stabilitätsquotiententheorie (SR-Theorie) eine neue Methode zur rechnerischen Ermittlung des Ionencharakters (IC) einer Bindung. Auf Einwände, die sich aus quantenmechanischen und elektrostatischen Überlegungen gegen die Verwendung des nach L. Pauling als $\mu/e \cdot d$ definierten Zahlenwertes erhoben, wird hier nicht eingegangen. Vielmehr möchten wir den IC einer Bindung als rein experimentelle Größe auffassen, deren theoretische Begründung bislang noch nicht zufriedenstellend gelungen ist. In der vorliegenden Notiz soll gezeigt werden, daß man mit Hilfe R. T. Sandersons Theorie den IC und das Dipolmoment einer Bindung gut wiedergeben kann, wobei als wesentliche Grundannahme nur das Postulat vom Elektronegativitätsausgleich bei Verbindungsbildung benötigt wird[2]).

Der IC ist nach R. T. Sanderson durch den Quotienten zweier Elektronegativitätsdifferenzen gegeben:

$$IC = (\Delta SR_{A-M}/\Delta SR_{A-\mathrm{Ion}}) \cdot 10^2\,\%. \qquad (1)$$

ΔSR_{A-M}: *EN*-Differenz zwischen dem freien und gebundenen Atom, $\Delta SR_{A-\mathrm{Ion}}$: *EN*-Differenz zwischen dem freien und ionisierten Atom. Vergleich von (1) mit dem Dipolquotienten nach L. Pauling gibt eine Bestimmungsgleichung für das Dipolmoment

$$\mu_{\mathrm{exp.}} = IC \cdot e \cdot a,$$

wo der Kernabstand a aus der Summe der nach Sanderson aus der Gleichung: $r = \sqrt[3]{Z/4{,}19 \cdot SR_M \cdot ED_i}$ erhältlichen Ionenradien ermittelt werden kann. In der Tabelle 1 finden sich die gemessenen Dipolmomente $\mu_{\mathrm{exp.}}$, die berechneten $\mu_{\mathrm{ber.}}$ sowie die experimentellen und berechneten *IC*-Werte. Größere Abweichungen zeigen sich in dieser Reihe beim CsF, C—J, N—H; Ausnahmen der Gültigkeit bilden offenbar die Phosphorhalogenide. Die allgemeine Übereinstimmung ist jedoch überraschend gut, obgleich rein kovalente und rein polare Bindungen nach demselben Verfahren berechnet wurden.

Tabelle 1.

	$\mu_{\mathrm{exp.}} \cdot 10^{18}$	$\mu_{\mathrm{ber.}} \cdot 10^{18}$	$\%IC_{\mathrm{exp.}}$	$\%IC_{\mathrm{ber.}}$
H—J . . .	0,38	0,34	5	4
C—H . . .	0,4	0,2	8	4
S—H . . .	0,68	0,6	11	9
H—Br . .	0,78	0,9	13	14
C—O . . .	0,8	1,0	12	19
Sb—J . .	0,8	0,8	6	6
H—Cl . .	1,0	1,1	17	19
As—Br . .	1,27	1,2	9	10
C—J . . .	1,2	0,1	12	1
H—N . .	1,3	0,7	27	14
C—F . . .	1,4	1,7	28	26
C—Br . .	1,4	1,4	15	10
C—Cl . .	1,5	1,5	18	16
H—O . .	1,5	1,1	33	23
As—Cl . .	1,65	1,5	16	14
Ge—Cl . .	1,8	1,8	18	19
Sb—Br . .	1,9	1,8	16	15
H—F . .	1,9	1,6	40	30
As—F . .	2,0	2,0	25	25
Sb—Cl . .	2,6	2,5	22	23
Cs—F . .	7,6	11,6	65	99
K—F . .	8,6	9,7	83	93
K—Cl . .	9,5	10,8	72	83
Rb—Br . .	10	10,9	70	75
K—Br . .	10,85	10,8	77	77
K—J . . .	11,0	10,8	72	68
Cs—Cl . .	10	12	70	87
Cs—J . .	12,1	12	74	73

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Direktor: Prof. Dr.-Ing. Egon Wiberg).

Gerhard Norbert Schrauzer.

Eingegangen am 13. November 1954.

[1]) Sanderson, R. T.: Science [Lancaster, Pa.] **114**, 670 (1951).— J. Amer. Chem. Soc. **74**, 272, 4792 (1952). — J. Chem. Educat. **29**, 539 (1952); **31**, 2, 238 (1954).
[2]) Vgl. auch die folgende Arbeit.

Die chemische Bestimmung des Ionencharakters im Lithiumborhydrid.

In der vorhergehenden Mitteilung[1]) ist gezeigt worden, daß die Errechnung des Ionencharakters (*IC*) und der Bindungsdipolmomente mit Hilfe der Stabilitätsquotiententheorie (*SR*-Theorie) nach R. T. Sanderson möglich ist. Einen Spezialfall, bei dem diese Theorie *nicht* anwendbar ist, bilden die *Alkali*salze komplexer Säuren. Wegen der großen Elektronegativität dieser Säure-Anionen und der sehr kleinen der Alkalimetalle wird der Quotient $\Delta SR_{A-M}/\Delta SR_{A-\mathrm{Ion}} > 1$, was physikalisch sinnlos ist. Da die Annahme, daß derartige Alkalisalze völlig ionogen gebaut sein sollten, der Erfahrung in vielen Fällen widerspricht, lag die Notwendigkeit einer experimentellen Nachprüfung nahe. Ausgangspunkte der Untersuchung waren die Auffindung eines linearen Zusammenhangs zwischen der Anion-Elektronegativität und der thermischen Beständigkeit der Lithium-Ammin-Halogenide (Fig. 1) sowie die Beobachtung, daß das Lithiumborhydrid sich in bezug auf die Amminbildung wie ein typisches Lithiumhalogenid verhält[2]). Setzt man daher die intensiven thermodynamischen Konstanten der $LiBH_4$-Ammine in die jeweils entsprechenden Elektronegativitätsfunktionen der Lithium-Ammin-Halogenide ein, so erhält man die scheinbare Elektronegativität des Borhydrid-Anions im $LiBH_4$. Durch Vergleich der Bildungsenthalpien bzw. NH_3-Affinitäten der ersten drei Ammine des $LiBH_4$ mit denen der Lithiumhalogenide fanden wir für die scheinbare Elektronegativität des BH_4^--Anions im $LiBH_4$ die Zahl $1{,}03 \pm 0{,}01$. Hieraus läßt sich, unter Voraussetzung linearer Abhängigkeit des Ionencharakters von der Elektronegativität, der *IC* des $LiBH_4$ berechnen. Aus den

Atom-*SR* findet sich die Elektronegativität des BH_4^- für 100% *IC* zu 2,76, somit beträgt der *IC* im $LiBH_4$ 37,3%, während die formale Anwendung der SANDERSONschen Theorie einen *IC* von 129% ergibt.

In den Alkalisalzen komplexer Säuren gilt das Postulat vom Elektronegativitätsausgleich bei Verbindungsbildung offensichtlich nicht, da das Alkalimetall selbst bei völliger Abgabe seines Valenzelektrons an das Anion dessen Elektronegativität nicht auf das durch das geometrische Mittel der Atom-*SR* geforderte Maß herabzusetzen vermag. Für die Anwendung der *SR*-Theorie auf Alkalisalze komplexer Säuren hat es sich als fruchtbar erwiesen, die aus den Kation-ΔSR-Werten formal nach SANDERSON erhältlichen *IC*-Werte auf den experimentell bestimmten *IC* des $LiBH_4$ zu beziehen. Für $CsClO_4$ errechnet sich dann z. B. ein *IC* von 73% (CsCl: 70%) im Vergleich zu dem formalen Wert von 252%. Eine Kontrolle derart korrigierter *IC*-Werte durch gemessene Dipolmomente war bislang wegen des spärlichen experimentellen Materials nur beim $LiClO_4$ möglich. Für den $IC_{korr.}$ von 60% errechnet sich das Dipolmoment zu $\mu \sim 7{,}7\,D$ ($\mu_{exp.}$: $7{,}8\,D$).

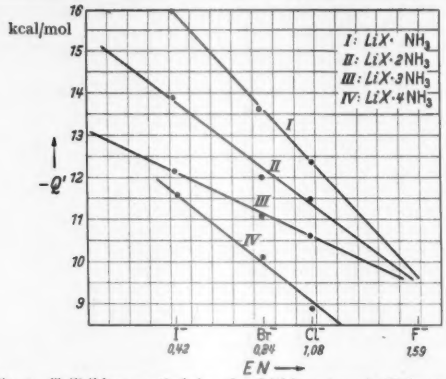


Fig. 1. Teilbildungsenthalpien der Lithium-Ammin-Halogenide als Funktion der Anion-Elektronegativitäten.

Über die hier kurz skizzierte Arbeit wird an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden. Herrn Professor Dr.-Ing. EGON WIBERG danke ich für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse sowie für wertvolle Diskussionsbemerkungen.

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Direktor: Prof. Dr.-Ing. EGON WIBERG).

GERHARD NORBERT SCHRAUZER.

Eingegangen am 13. November 1954.

[1]) SCHRAUZER, G. N.: Naturwiss. **42**, 43 (1955).
[2]) Es handelt sich hierbei naturgemäß um *Kation*solvate.

Über Schwefel-Stickstoff-Fluorverbindungen.

In der Literatur sind nur sehr wenige Schwefel-Stickstoff-Halogenverbindungen beschrieben. Das von DEMARÇAY[1]), ANDREOCCI[2]), MUTHMANN und SEITTER[3]) bei der Einwirkung von elementarem Chlor auf S_4N_4 in Tetrachlorkohlenstoff erhaltene und als $S_4N_4Cl_4$ formulierte gelbe Reaktionsprodukt konnte später von MEUWSEN[4]) als $S_3N_3Cl_3$ erkannt werden. Wahrscheinlich liegt auch bei dem von CLEVER und MUTHMANN[5]) gefundenen $S_4N_4Br_4$ das trimere $S_3N_3Br_3$ vor, da seine Formulierung analog dem vermeintlichen $S_4N_4Cl_4$ vorgenommen wurde. Schließlich sind noch die Thiazylverbindungen S_4N_3Cl, $S_3N_2Cl_2$ und S_3N_2Cl zu erwähnen, die von MEUWSEN[6]) näher untersucht wurden.

Wir haben nun erstmalig auch Schwefel-Stickstoff-Fluorverbindungen isoliert, die bei der Reaktion von AgF_2 mit S_4N_4 in Tetrachlorkohlenstoff entstehen. S_4N_4 wird in trocknen Tetrachlorkohlenstoff eingetragen, wobei ein Teil suspendiert, der Rest gelöst bleibt. Nach Zugabe von AgF_2 erhitzt man unter Rühren bis fast zum Sieden, läßt abkühlen und filtriert. Aus dem eingeengten dunkelroten Filtrat scheiden sich weiße Nadeln aus, die durch Umkristallisieren aus CCl_4 gereinigt werden. Aus Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen (ebullioskopische Methode) resultiert die Formel $S_4N_4F_4$ für die neue Verbindung.

Analyse: Gef. (Mittelwert): 49,3% S; 21,5% N; 29,25% F. Ber. für $S_4N_4F_4$: 49,23% S; 21,54% N; 29,23% F. *Molekulargewicht*: Gef. (Mittelwert): 261; ber. für $S_4N_4F_4$: 260,6.

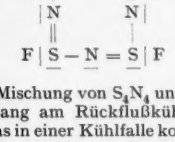
Eigenschaften von $S_4N_4F_4$: Schmelzpunkt 153° C (Zers.); *Dichte* d_4^{20}: 2,326; *Löslichkeit in CCl_4* bei 20° C: 3,44 g/L. In der Hitze nimmt die Löslichkeit zu. *Dielektrizitätskonstante* $\varepsilon_{20°} = 2{,}257$; *Dipolmoment* $\mu = 0$. Die Ladungen in der Molekel sind also symmetrisch verteilt.

Röntgenographische Untersuchungen. Aus Drehkristall- und WEISSENBERG-Aufnahmen ergibt sich, daß $S_4N_4F_4$ tetragonal mit der LAUE-Symmetrie 4/mmm-D_{4h} kristallisiert. Gitterkonstanten $a = 9{,}2$; $c = 4{,}3$ Å. Mit $z = 2$ enthält die Elementarzelle zwei Formeleinheiten. Die Röntgendichte $d_R = 2{,}37$ stimmt mit der pyknometrisch ermittelten gut überein. Die systematischen Auslöschungen führen auf die Raumgruppe $P\bar{4}21c - D_{2d}^4$.

$S_4N_4F_4$ hydrolysiert in verdünnter warmer Natronlauge unter Bildung von NH_4^+-, F^-- und SO_3^{2-}-Ionen nach

$$S_4N_4F_4 + 12\,H_2O \rightarrow 4\,NH_4F + 4\,H_2SO_3.$$

Folgende Strukturformel liegt vor:



Kocht man die Mischung von S_4N_4 und AgF_2 in Tetrachlorkohlenstoff 2 Std lang am Rückflußkühler, dann entweicht ein farbloses Gas, das in einer Kühlfalle kondensiert wird. Nach der fraktionierten Destillation im Hochvakuum ist die Substanz rein und einheitlich. Aus den Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen ergibt sich die Formel SN_2F_2.

Analyse: Gef. (Mittelwert): 32,0% S; 38,7% F. Ber. für SN_2F_2: 32,7% S; 38,75% F. *Molekulargewicht:* Gef. (Mittelwert): 98,3; ber. für SN_2F_2 98,1. *Eigenschaften von SN_2F_2: Schmelzpunkt:* −108° C; *Siedepunkt:* −11° C (aus der Dampfdruckkurve extrapoliert). *Dichte* $d_4^{60} = 1{,}57$.

Bei der Darstellung von $S_4N_4F_4$ entsteht häufig eine weitere gasförmige Verbindung und eine feste Substanz. Erstere konnte bis jetzt noch nicht rein erhalten werden. Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen verschiedener Gemische lassen aber auf die Existenz von SNF schließen. Auch das feste Zersetzungsprodukt enthält Schwefel, Stickstoff und Fluor.

Über diese und andere Schwefel-Stickstoff-Fluorverbindungen, auch Fluorverbindungen mit ähnlichen Elementen sind weitere Untersuchungen im Gange.

Herrn Professor Dr. J. ZEMANN danken wir für die Hilfe bei den Röntgenuntersuchungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie sind wir für Unterstützung zu Dank verbunden.

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen.

OSKAR GLEMSER, HANS SCHRÖDER und HARKE HAESELER.

Eingegangen am 7. Dezember 1954.

[1]) DEMARÇAY, E.: C. R. Acad. Sci. Paris **91**, 854, 1066 (1880).
[2]) ANDREOCCI, A.: Z. anorg. allg. Chem. **14**, 246 (1897).
[3]) MUTHMANN, W., u. E. SEITTER: Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 627 (1897).
[4]) MEUWSEN, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2311 (1931).
[5]) CLEVER, A., u. W. MUTHMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 340 (1896).
[6]) MEUWSEN, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1730 (1932).

Darstellung eines definierten Cerhydrids CeH_3 und Nachweis der Existenz von CeH_2.

Wasserstoffverbindungen von definierter stöchiometrischer Zusammensetzung sind bei den Seltenen Erden noch nicht bekannt geworden. Die höchsten bisher erreichten Sättigungsverhältnisse von Metall mit Wasserstoff wurden beim Lanthan[1]) und Praseodym[2]) gefunden und entsprachen der Zusammensetzung $MeH_{2,8}$. Auf Erfahrungen fußend, die wir bei Versuchen mit cerreichem Mischmetall gemacht haben[3]), gelang es uns, aus reinem Cer (99,5% Ce, Rest Seltene Erden) ein Hydrid darzustellen, das genau der stöchiometrischen Zusammensetzung CeH_3 entsprach. Als Mittel aus 8 Versuchen ergab sich volumetrisch ein Atomverhältnis Ce:H von $1:3{,}00_0 \pm 0{,}00_2$. Dieses Sättigungsverhältnis war innerhalb der angegebenen Fehlergrenze unabhängig von der Reaktionstemperatur im Bereich von 20 bis 350° C sowie unabhängig vom angewandten Wasserstoffdruck im Bereich von

150 bis 1500 Torr. Voraussetzung für die Bildung der stöchiometrischen Verbindung CeH_2 ist der peinliche Ausschluß von Sauerstoff und Wasserdampf. Das Cer muß hierzu im Stickstoffstrom mechanisch von der anhaftenden Oxydschicht befreit werden. Der Wasserstoff wurde nach üblicher Vorreinigung über erhitztes Palladiumasbest und anschließend durch eine Kühlfalle mit flüssiger Luft geleitet.

Die bei Raumtemperatur stabile β-Modifikation des Cers[4]) reagiert in beobachtbaren Zeiten nicht mit Wasserstoff[5]), wohl aber die metastabile γ-Modifikation, die sich z. B. schon durch mehrstündiges Tempern im Vakuum bei 70° C aus der β-Modifikation erhalten läßt. Bei der Wasserstoffaufnahme verliert das Cer seinen metallischen Habitus und zerfällt in kleine, spröde Bruchstücke, die bei Luftberührung sofort erglühen und mit vernehmlichem Knall verpuffen. Der Schmelzpunkt des CeH_3 liegt mit 1065° C fast 300° über dem Schmelzpunkt des reinen Cermetalls.

Die Aufnahme der drei Wasserstoffatome verläuft jedoch nicht mit einheitlicher Wärmetönung. Dies haben sowohl kalorimetrische Bestimmungen der Lösungswärmen (in 2n-HCl) als auch Messungen des Dissoziationsdrucks in Abhängigkeit von Temperatur und Wasserstoffgehalt ergeben. Die beiden ersten Wasserstoffatome werden mit einer Wärmetönung von fast 50 kcal eingebaut, während das dritte Wasserstoffatom mit einer etwa 10mal kleineren Wärmetönung reagiert. Aus thermodynamischen Gründen muß daher die Existenz einer Zwischenverbindung CeH_2 gefordert werden[6]). Diese Verbindung CeH_2 bildet mit CeH_3 im festen Zustand zusammen eine Phase, deren Wasserstoffzersetzungsdruck reproduzierbar gemessen werden konnte. Er erwies sich als durch Temperatur und Zusammensetzung des Bodenkörpers eindeutig festgelegt. Ob neben den beiden Verbindungen auch noch eine Verbindung CeH existiert, ist noch nicht mit Sicherheit entschieden.

Bezüglich der Frage nach der Natur der Bindung in den Cerhydriden sind wir der Meinung, daß der Übergangscharakter der Seltenerdhydride, der auch von anderen Autoren[7]) herausgestellt wird, sich beim Cerhydrid in besonders sinnfälliger und eigentümlicher Form äußert. Für die Bindungen des CeH_2 (6*s*-Elektronen des Cers) darf man sicher einen teilweise ionischen Charakter annehmen. Dafür spricht, abgesehen von den physikalischen Eigenschaften, vor allem die hohe Bildungswärme. Im übrigen läßt sich nach der PAULINGschen Elektronegativitätsskala abschätzen, daß die Bindung Ce—H etwa 15% ionischen Anteil zeigen wird. Der Einbau des dritten Wasserstoffatoms ist aber zweifellos anderer Natur. Hier wird man an eine Einlagerungsverbindung, etwa im Sinne von RUNDLE[8]), bzw. an eine halbmetallische Verbindung im Sinne von ZINTL[9]) zu denken haben. Eine eingehendere Auseinandersetzung mit diesen Fragen sowie eine ausführliche Beschreibung der experimentellen Ergebnisse erscheint demnächst.

Hannover, Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule (Direktor: Prof. Dr. F. PATAT).

K. DIALER und W. ROTHE.

Eingegangen am 29. November 1954.

[1]) SIEVERTS, A., u. G. MÜLLER-GOLDEGG: Z. anorg. u. allg. Chem. **131**, 65 (1923). Bezüglich älterer Angaben siehe dort.
[2]) SIEVERTS, A., u. A. GOTTA: Z. anorg. u. allg. Chem. **172**, 1 (1928).
[3]) DIALER, K.: Mh. Chem. **79**, 296 (1947).
[4]) TROMBE, F., u. M. FOEX: Ann. Chim. **19**, 417 (1944).
[5]) Siehe auch VIALLARD, R.: Ann. Chim. **20**, 5 (1945).
[6]) Eine Verbindung CeH_2 ist bereits von I. SHUKOW (Chem. Zbl. **1927**, II, 2658) auf Grund einfacher Tensionsmessungen angenommen worden.
[7]) Vgl. die systematischen Darstellungen von G. F. HÜTTIG [Angew. Chem. **39**, 67 (1926)] u. von E. WIBERG [Angew. Chem. **65**, 16 (1953)].
[8]) RUNDLE, R. E.: J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1327 (1947); **73**, 4172 (1951).
[9]) Siehe z. B. LAVES, F.: Naturwiss. **29**, 244 (1941).

Eine Schnellmethode zur Anreicherung von Schwermetallspuren mittels Na-pyrrolidin-dithiocarbamat (Na-t-carbat).

Die Methode dient zur Vorbereitung von Bodenproben und ähnlichem Material für die Spektralanalyse. Sie wurde besonders im Hinblick auf die Anwendung für umfangreiche Reihenuntersuchungen entwickelt, wobei Schnelligkeit, Einfachheit und die Möglichkeit zur Rationalisierung der Operationen von ausschlaggebender Bedeutung sind. — Die Schwermetallspuren werden durch Fällen mit Na-t-carbat und Chloroformextraktion von den Hauptbestandteilen (Alkalien, Erdalkalien, Aluminium) in den Proben isoliert. Die Kieselsäure wird zuvor mit Perchlorsäure und Flußsäure entfernt. Das Ausfallen von Hydroxyden während der Anreicherungsoperationen wird durch Zusatz von Sulfosalicylsäure vermieden. Die Sulfosalicylsäure erwies sich als besonders geeignet, da sie die Fällung der Carbamate nicht behindert; außerdem dient der intensiv gefärbte Fe-(III)-sulfosalicylsäurekomplex als Indikator für die quantitative Fällung bzw. Extraktion auch der übrigen Schwermetalle.

Der Gang der Anreicherungsoperation z. B. einer Bodenprobe ist folgender: 1 g Probe, aus der die Kieselsäure mit Perchlorsäure und Flußsäure entfernt worden ist, wird mit wenig Salzsäure aufgenommen und in einen Schütteltrichter überführt. Nach Zugabe von 20 ml 13%iger Sulfosalicylsäure wird mit Ammoniak auf p_H 4,8 eingestellt und auf etwa 80 ml aufgefüllt. Unter kräftigem Umschütteln werden 15 ml einer 5%igen Na-t-carbat-Lösung nach und nach zugegeben und der Inhalt des Schütteltrichters auf 50 bis 55° C erwärmt. Nachdem die Lösung über dem Niederschlag klar geworden ist, kühlt man schnell ab und extrahiert den Niederschlag dreimal mit je 10 ml Chloroform. Den letzten Chloroformextrakt beläßt man im Schütteltrichter und setzt etwa 1 ml 2n-Salzsäure zu; dadurch fällt der p_H-Wert, der durch die Hydrolyse des Na-t-carbats gestiegen war, wieder auf p_H 4,8 bis 5,0. Die ausgeschiedene Dithiocarbaminsäure und die restlichen Schwermetallcarbamate werden mit dem im Schütteltrichter verbliebenen Chloroform extrahiert. Die letzte Operation wiederholt man noch zweimal. Aus den vereinigten Chloroformextrakten werden die Schwermetalle in einer für die Spektralanalyse geeigneten Form isoliert.

Folgende Elemente konnten quantitativ angereichert werden: Ag, Cu, Cd, Zn, Ga, In, Pb, Sn, V, Bi, Mo, Mn, Co, Ni, Fe, Pd. Die Streuung der spektrographischen Analysenwerte nach der Anreicherungsoperation mit Hilfe des Dauerbogens und Eisen als „innerer Standard" lag bei den erwähnten Elementen zwischen 10 und 20%. — Alle benutzten Reagenzien wurden vorher nach den bekannten Methoden der Spurenanalyse gereinigt und alle chemischen Operationen in Quarz- und Platingefäßen ausgeführt. Der Zeitbedarf für eine derartige Anreicherung war 20 bis 25 min. Auf Grund von Vorversuchen scheint es — nach Rationalisierung der Operationen — möglich, daß eine eingearbeitete Arbeitskraft 50 Anreicherungen der erwähnten Art pro Tag durchführen kann. Die Arbeiten werden fortgesetzt.

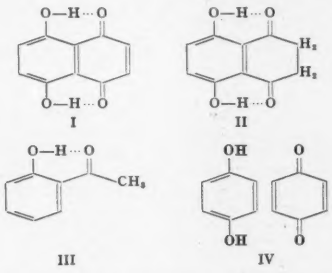
Dortmund, Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie.

ALFRED STETTER und HEINZ EXLER.

Eingegangen am 18. November 1954.

Zur Kenntnis der OH-Streckfrequenz kurzer Wasserstoffbrücken.

Das UR-Spektrum mehrkerniger α-Oxychinone zeichnet sich dadurch aus, daß: 1. Die OH-Streckfrequenz der α-Oxygruppen fehlt[1]), [2]) und 2. die Carbonylfrequenz durch α-ständige Oxygruppen um etwa 40 cm^{-1} erniedrigt wird[3]). Man hat diese Erscheinung auf die Bildung von H-Brücken zurückgeführt, in denen der Wasserstoff Bestandteil eines resonanzstabilisierten[3]) fünf- bzw. sechsgliedrigen[4]) Ringes ist. Die einfachste Verbindung, bei der eine solche Ringbildung an beiden Carbonylgruppen eintreten kann, ist das Naphthazarin (I).



Die Ausbildung eines mit dem aromatischen System kondensierten und dadurch resonanzstabilisierten Fünf- bzw. Sechsringes ist keine notwendige Bedingung für die oben genannte Anomalie des UR-Spektrums, denn wir fanden sie auch beim gelben 2.3-Dihydro-naphthazarin (II), das seiner Struktur nach ein o-Oxyketon ist. Das überraschte zunächst,

denn bei II war in Analogie zu anderen aromatischen o-Oxyketonen [z.B. o-Oxy-acetophenon (III)[5])] die für normale Wasserstoffbrücken charakteristische Verschiebung der OH-Streckfrequenz nach längeren Wellenlängen zu erwarten, nicht aber ein Verschwinden der OH-Bande.

Die I und II gemeinsame Anomalie des UR-Spektrums muß auf einer beiden Verbindungen gemeinsamen Struktureigentümlichkeit beruhen. Sie kann nicht in einer besonderen Resonanzstabilisierung bestehen, denn diese müßte bei I erheblich größer sein als bei II. Vielmehr möchten wir diese Eigentümlichkeit darin sehen, daß sich in beiden Verbindungen Carbonyl- und Oxy-O-Atome unverrückbar und nur 2,42 Å[6]) voneinander entfernt gegenüberstehen; ein Abstand, der, verglichen mit der Sauerstoffdistanz normaler H-Brücken (2,6 bis 2,9 Å), extrem kurz ist. Er gleicht dem O—O-Abstand im Nickel-dimethylglyoxim[7]), dem die OH-Absorption ebenfalls fehlt[2]). Wenn diese Verbindung, wie angenommen, symmetrische H-Brücken enthält, sollte das gleiche auch bei den α-Oxychinonen der Fall sein, was mit der chemischen Erfahrung (z.B. keine Isomerie beim Naphthopurpurin) übereinstimmt.

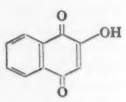
Führt man die Abwesenheit der OH-Streckfrequenz bei I und II auf den kurzen $O_{CO}-O_{OH}$-Abstand zurück, dann ist verständlich, daß sich o-Oxy-acetophenon (III) im UR anders verhält als II mit seiner kurzen H-Brücke. Denn in III kann wegen der freien Drehbarkeit der Carbonylgruppe der $O_{CO}-O_{OH}$-Abstand erheblich größer werden als bei I und II. III zeigt daher ein Maximum der OH-Absorption bei 3,3 μ[5]), wie es für lange Wasserstoffbrücken charakteristisch ist.

Während im Naphthazarin (I) ein Benzochinon- mit einem Hydrochinon-Ring kondensiert ist und infolgedessen intramolekulare H-Brücken vorliegen, sind im Chinhydron (IV) Benzochinon- und Hydrochinon-Ring voneinander getrennt und so angeordnet, daß sich intermolekulare H-Brücken bilden können[8]). Um zu sehen, ob auch hier die OH-Streckfrequenz fehlt, haben wir das UR-Spektrum des Chinhydrons aufgenommen, das unseres Wissens noch nicht bekannt war. Es zeigt [in KBr gemessen[9])] anders als bei den α-Oxychinonen eine deutliche OH-Bande bei 3,1 μ. Ihre Lage ist die gleiche, ihre Intensität jedoch viel geringer, als die des Hydrochinons. Die Carbonylfrequenz liegt 20 cm^{-1} niedriger als beim Benzochinon. Dem UR-Spektrum nach sind also lange Wasserstoffbrücken vorhanden. Dafür spricht auch die Röntgen-Strukturanalyse[8]) des Chinhydrons und des Phenochinons, aus der sich für Phenochinon und sehr wahrscheinlich auch für Chinhydron ein $O_{CO}-O_{OH}$-Abstand von 2,64 Å ergibt. Auch die Befunde, daß kein oszillierender Wechsel des chinoiden Zustandes eintritt[10]), sprechen gegen kurze, symmetrische[7]) H-Brücken. — Bemerkenswert ist, daß homogene Gemische von Chinhydron und Benzochinon erst bei etwa 10fachem Benzochinonüberschuß die Carbonylbande des reinen Benzochinons zeigen.

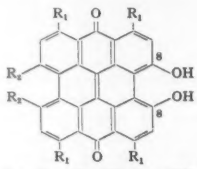
Im UR-Spektrum mehrkerniger α-Oxychinone fehlt die OH-Streckfrequenz auch dann völlig, wenn zwei α-Oxygruppen zu einer Carbonylgruppe gehören. Allerdings gilt dies nur für Suspensionsspektren [Nujol[1])] oder Kaliumbromid]. Im Lösungsspektrum (z.B. in Tetrachlorkohlenstoff) fanden wir beim 1.8-Dioxy-anthrachinon (Chrysazin) eine Bande bei 3,25 μ, wie sie für lange H-Brücken charakteristisch ist.

Wenn für das Verschwinden der OH-Streckfrequenz der geringe $O_{CO}-O_{OH}$-Abstand verantwortlich ist, dann sollte 2-Oxynaphthochinon-1.4 (V), in dem dieser Abstand größer ist als bei Oxychinonen mit α-ständiger OH-Gruppe, eine OH-Bande zeigen, was nach Fuson und Mitarbeiter[3]) nicht der Fall ist. Wir haben das Spektrum von V daher in KBr gemessen und fanden, wie nach unseren Vorstellungen zu erwarten, eine starke Bande bei 3,15 μ.

Eine weitere Bestätigung dafür, daß das Fehlen der OH-Streckfrequenz bei den α-Oxychinonen auf den kurzen $O_{CO}-O_{OH}$-Abstand zurückzuführen ist, haben wir bei der Untersuchung des 2.2′-Dioxy-helianthrons, des 2.2′-Dioxynaphthodianthrons (VI) und des *Hypericins*[11]) (VII) gefunden. Beide Verbindungen lassen im UR-Spektrum keine OH-Absorption erkennen.

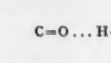


V



VI: R_1 u. R_2 = H VII: R_1 = OH; R_2 = CH_3.

Es ist daher anzunehmen, daß hier auch zwischen den beiden γ-ständigen Oxygruppen starke, kurze Wasserstoffbrücken vorliegen. Somit ließ sich das Verschwinden der OH-Streckfrequenz bisher für kurze Wasserstoffbrücken der folgenden beiden Typen nachweisen:



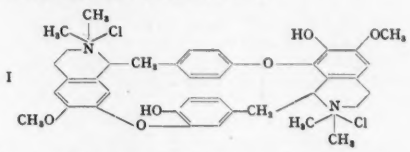
Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen.
Hans Brockmann und Burchard Franck.

Eingegangen am 10. Dezember 1954.

[1]) Flett, M. St. C.: J. Chem. Soc. [London] **1948**, 1441.
[2]) Weil entweder die OH-Bande nach sehr kleinen Frequenzen verschoben oder sehr flach geworden ist.
[3]) Josien, M.-L., N. Fuson, J.-M. Lebas u. T. M. Gregory: J. Chem. Physics **21**, 331 (1953).
[4]) Je nachdem man den Wasserstoff als Ringglied betrachtet oder nicht.
[5]) Martin, A. E.: Nature [London] **166**, 474 (1950).
[6]) Brockway, L. O., u. L. Pauling: J. Chem. Physics **2**, 867 (1934). — Briegleb, G.: Forschr. chem. Forsch. **1**, 674 (1950).
[7]) Godycki, L. E., R. E. Rundle, R. C. Voter u. C. V. Banks: J. Chem. Physics **19**, 1205 (1951).
[8]) Wallwork, S. C., u. T. T. Harding: Nature [London] **171**, 40 (1953).
[9]) Schiedt, U., H. Reinwein: Z. Naturforsch. **7b**, 270 (1952).
[10]) Gragerov, I. P., u. G. P. Miklukhin: Zhur. Fiz. Khim. **24**, 582 (1950). — Chem. Abstr. **1950**, 8711g.
[11]) Brockmann, H., E. H. v. Falkenhausen, R. Neef, A. Dorlars u. G. Budde: Chem. Ber. **84**, 865 (1951).

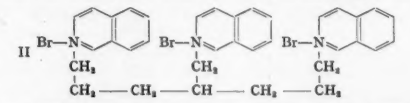
Über ein Isochinolinderivat mit Curare-Wirkung[1]).

Im Jahre 1935 gelang King die Reindarstellung und Konstitutionsaufklärung des d-Tubocurarins I. Dieses erwies sich als ein kompliziertes, quartäres Isochinolinderivat, in dem zwei substituierte Isochinolinkerne durch aliphatisch-aromatische Brückenglieder verknüpft sind.



Griffith, Cullen und andere amerikanische Autoren verwandten d-Tubocurarin als erste 1942 zur Muskellähmung bei chirurgischen Eingriffen während der Narkose. 1946 begann man an verschiedenen Stellen, auf synthetischem Wege zu einfacher konstituierten, curareartig wirkenden Verbindungen zu gelangen. Als wichtigste Präparate erwiesen sich in der Folgezeit Flaxedil[2]) bzw. Retensin[2]), Eulissin[2]) und Lysthenon[2]). Den Verbindungen ist die rein aliphatische Substitution der quartären Stickstoffatome gemeinsam. Es sind Derivate des Triäthylamins und des Trimethylamins.

Bei unseren synthetischen Arbeiten verwandten wir als basischen Anteil das Isochinolin und suchten außerdem der Molekelgröße des d-Tubocurarins näher zu kommen. Als einfachste Vertreter wählten wir Produkte, bei denen drei Molekeln Isochinolin durch aliphatische Trihalogenide am Stickstoff zu quartären Verbindungen verknüpft wurden. Zahlreiche Präparate dieser Art sind von Weese tierexperimentell untersucht worden, wobei starke curareähnliche Wirkung festgestellt wurde. Als besonders günstig hat sich die von uns als *Curaroid I* bezeichnete Verbindung II erwiesen.



Nach Weese liegt die für Curare-Präparate charakteristische Head drop-Reaktion am Kaninchen für die Verbindung bei 0,1 bis 0,12 mg/kg i.v. (für d-Tubocurarin bei 0,15 mg/kg i.v.).

Am elektrisch gereizten Musk. gastrocnemius des narkotisierten Hundes wurde nach 0,15 mg/kg i.v. Muskelerschlaffung festgestellt, eine gleich starke Reaktion trat bei d-Tubocurarin unter gleichen Versuchsbedingungen erst bei 0,3 mg/kg i.v. auf. Bezüglich der Toxizität nachfolgende Angaben:

$D.l._{50}$ i.v. bei 0,30 mg/kg Maus
$D.l._{50}$ s.c. bei 1,50 mg/kg Maus
(für d-Tubocurarin: $D.l._{50}$ i.v. bei 0,15 mg/kg Maus).

Zur Darstellung wird Isochinolin mit 1,7-Dibrom-4-brommethylheptan in alkoholischer Lösung erhitzt. Das Tribromid, ein farbloses Öl vom $Kp._{0,8}$ 146°, erhält man nach üblichen Methoden durch Kondensation von Malonester mit zwei Molekeln Acrylsäureester zu Pentan-α-γ-γ-ε-tetracarbonsäureester, Abspaltung einer Carbäthoxygruppe, Veresterung zu Pentan-α-γ-ε-tricarbonsäureester, energische Reduktion zu Oktantriol und Behandlung des letzteren mit Bromwasserstoffsäure. Das Umsetzungsprodukt mit Isochinolin stellt in Form des Bromides ein weißes, sehr leicht wasserlösliches, etwas hygroskopisches Pulver dar. Aus Alkohol, worin es in der Hitze leicht löslich ist, kann es umkristallisiert werden.

$C_{35}H_{36}N_3Br_3$ (738) ber.: Br = 32,52%,
gef.: Br = 31,90%.

Das Pikrat bildet ein in Alkohol schwer lösliches Kristallpulver vom F. 225°.

$C_{53}H_{42}O_{21}N_{12}$ (1182) ber.: N = 14,21%,
gef.: N = 14,70%.

Pharmazeutisch-wissenschaftliche Abteilung der Farbenfabriken Bayer A.G., Werk Wuppertal-Elberfeld.

HANS ANDERSAG und FRIEDRICH BOSSERT.

Eingegangen am 24. November 1954.

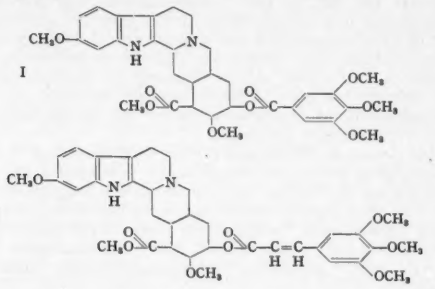
[1]) Für die Herstellung der Verbindungsklasse wurde das deutsche Patent 842069 erteilt.

[2]) Eingetragene Warenzeichen.

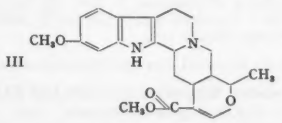
Rauwolfia-Alkaloide *) Reserpinin und Rescinnamin.

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung[1]) haben wir ein neues, aus der Apocynacee Rauwolfia serpentina BENTH. isoliertes Alkaloid vom Schmp. 226° beschrieben. Wir haben das Alkaloid wegen seiner chemischen und pharmakologischen Beziehung zu dem in der gleichen Droge vorkommenden Reserpin[2]), das nach DORFMAN[3]) und Mitarbeitern mit großer Wahrscheinlichkeit die Struktur I besitzt, Reserpinin benannt.

Das von uns isolierte Alkaloid enthält an Stelle der im Reserpin vorkommenden 3,4,5-Trimethoxybenzoesäure die 3,4,5-Trimethoxyzimtsäure und hat somit die entsprechende Struktur II.



Die Bezeichnung Reserpinin wurde jedoch von E. SCHLITTLER[4]) einem anderen in der gleichen Droge vorhandenen Alkaloid zugeordnet, einem Alkaloid, das wir in einer Arbeit[5]) Substanz I $C_{22}H_{26}O_4N_2$ und später Raubasinin benannt haben. Diesem Alkaloid kommt nach den Arbeiten von E. SCHLITTLER sowie eigenen Untersuchungen, über die noch berichtet wird, mit großer Wahrscheinlichkeit die Struktur III zu. Es steht somit in keiner Beziehung zum Reserpin.



Um Verwirrungen in der Nomenklatur der Rauwolfia-Alkaloide zu vermeiden, haben wir die Bezeichnung Reserpinin fallen lassen und wollen unser neues Alkaloid Formel II Rescinnamin nennen. Diese Bezeichnung wurde bereits von KLOHS[6]) und Mitarbeitern, die das gleiche Alkaloid nach uns isoliert haben, eingeführt.

*) 4. Mitteilung über Rauwolfia-Alkaloide.

Das Alkaloid Rescinnamin konnte von uns nun auch aus den Wurzeln der afrikanischen Apocynacee Rauwolfia vomitoria AFZ. isoliert werden. Die isolierte Substanz schmolz, aus Isopropanol umkristallisiert, bei 226°; das UV-Spektrum zeigte: Λ max 228 mμ (log ε 4,76), 302 bis 304 mμ (log ε 4,45), Λ min 255 mμ (log ε 3,91) und war somit identisch mit dem aus der Rauwolfia serpentina BENTH. isolierten Rescinnamin. Die Analyse ergab die Bruttoformel $C_{35}H_{42}O_9N_2$. Bei der alkalischen Verseifung wurden Reserpsäure und 3,4,5-Trimethoxyzimtsäure isoliert. Das Hydrochlorid der Base schmilzt bei 232° (Zers.). Analyse: Gef. C 62,66, H 6,64, N 4,10, Cl 5,39%; Ber. C 62,63, H 6,46, N 4,17, Cl 5,28% $[\alpha]_D^{20} = -74 \pm 2$ [Methanol]. Nitrat Schmp. 213 bis 215° (Zers.), Sulfat Schmp. 218 bis 220° (Zers.).

Forschungslaboratorien der Firma C.F. Boehringer & Soehne G.m.b.H., Mannheim-Waldhof.

E. HAACK, A. POPELAK und H. SPINGLER.

Eingegangen am 13. November 1954.

[1]) HAACK, E., A. POPELAK, H. SPINGLER u. F. KAISER: Naturwiss. **41**, 214 (1954).

[2]) MUELLER, J. M., E. SCHLITTLER u. H. J. BEIN: Experientia **8**, 338 (1952).

[3]) DORFMAN, L., C. F. HUEBNER, H. B. MCPHILLAMY, E. SCHLITTLER u. A. F. ST. ANDRÉ: Experientia **9**, 368 (1953).

[4]) SCHLITTLER, E., H. SANER u. J. M. MUELLER: Experientia **10**, 133 (1954).

[5]) POPELAK, A., H. SPINGLER u. F. KAISER: Naturwiss. **40**, 625 (1953).

[6]) KLOHS, M. W., M. D. DRAPER u. F. KELLER: J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2843 (1954).

Chemismus der Isoniazidspaltung durch Hämin.

Kürzlich zeigte BÖNICKE[3]), daß der von FISHER[5]) gefundene Antagonismus des Hämins gegenüber der tuberkulostatischen Wirksamkeit des Isoniazids (Isonicotinoyl-hydrazin) entgegen der Ansicht FISHERS auf einer außerhalb der Bakterien ablaufenden Reaktion zwischen den beiden Stoffen beruht. Zur Klärung dieser Reaktion, deren Kenntnis für die Deutung der Katalasehemmung durch Isoniazid[1]),[6]),[9]) von Wichtigkeit sein könnte, wurden Untersuchungen mit dem UV-Spektrophotometer (Zeiss) durchgeführt.

Isoniazid und Hämin reagieren im alkalischen Milieu bei Zimmertemperatur innerhalb weniger Stunden miteinander unter typischen Veränderungen des Absorptionsspektrums des Stoffgemisches (Fig. 1). Da Protoporphyrin und Hämatoporphyrin unter denselben Bedingungen die Absorptionskurve nicht verändern, scheint das Eisen des Hämins für den Ablauf der Reaktion notwendig zu sein. REIF[9]) konnte mit einer modifizierten Bromcyanmethode nach vollständigem Ablauf der Reaktion die Entstehung von Isonicotinsäure nachweisen, während Proben auf eine nicht beiderseits substituierte Hydrazidgruppe negativ verliefen.

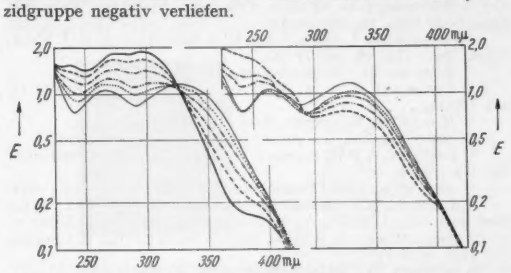
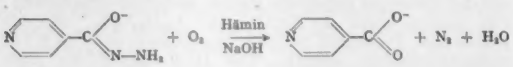


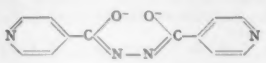
Fig. 1. Ultraviolettabsorptionsspektrum eines Gemisches von Isoniazid (50 γ/ml) und Hämin (2 γ/ml) in n/20-NaOH, aufgenommen nach verschieden langer Reaktionsdauer bei Zimmertemperatur (22 bis 24°C). Zeichenerklärung: Links: ——— 5 min; – – – 55 min; —·—·— 1 Std 20 min; —··— 1 Std 50 min; ····· 2 Std 30 min; ——— 7 Std 10 min. Rechts: ——— 7 Std 10 min; ····· 24 Std 15 min; —·—·— 33 Std 0 min; —··— 51 Std 40 min; – – – 98 Std 35 min.

Es lag daher nahe, einen Zerfall des Hydrazins bei der Abspaltung von der Isonicotinsäure anzunehmen. Da alle in Frage kommenden Zerfallsprodukte, N_2, NH_3 und Stickstoffoxyde, gasförmig sind, wurden Versuche mit der WARBURG-Apparatur und mit THUNBERG-Röhrchen durchgeführt. Bei der Reaktion zwischen Isoniazid und Hämin entstehen danach weder Ammoniak noch Stickstoffoxyde; es werden die gleichen Mengen von Luftsauerstoff verbraucht und von Stickstoff

gebildet. Die Reaktion zwischen Isoniazid und Hämin ist demnach als katalytische Oxydation unter Bildung von Isonicotinsäure, Stickstoff und Wasser zu betrachten. Bei Zugrundelegung einer im alkalischen Milieu am Absorptionsspektrum nachgewiesenen Enolisierung[4]) kann die Reaktion folgendermaßen formuliert werden:



Das bei 265 mμ auftretende Absorptionsmaximum entspricht nach Lage und Höhe der Isonicotinsäure im alkalischen Milieu. Das neben einem deutlichen isosbestischen Punkt gelegene Absorptionsmaximum bei 325 mμ kann durch diese Reaktionsgleichung jedoch nicht erklärt werden. Das Maximum bei 325 mμ erlaubt dagegen die Annahme, daß ein Teil der entstehenden Isonicotinsäure mit noch unverändertem Isoniazid unter Bildung von N,N'-Bis-isonicotinoyl-hydrazin



reagiert, da dieser Stoff in n/10-NaOH ein Absorptionsmaximum bei 325 hat [vgl. auch [4])] und vorsichtige Erhitzung eines Gemisches der beiden Reaktionspartner zum Auftreten eines entsprechenden Maximums führt. Damit stimmt überein, daß das auf diese Zwischenverbindung zurückzuführende Maximum bei kleiner Anfangskonzentration des Isoniazids nur in geringem Maße gebildet wird. Dieselbe Reaktion zwischen Isonicotinsäure und Isoniazid nimmt WOJAHN[10]) zur Erklärung unvollständiger Umsätze bei der Hypojodittitration des Isoniazids in alkalischem Milieu an.

Bei längerer Einwirkung von Hämin auf Isoniazid (mehr als 12 Tage bei 37° C) verschwindet das dem N,N'-Bis-isonicotinoyl-hydrazin zugeschriebene Absorptionsmaximum bei 325 mμ vollständig. Die katalytische Oxydation erfolgt demnach auch bei Säurehydraziden mit substituierter N'-Stellung, was sich durch Versuche mit der Reinsubstanz von N,N'-Bis-isonicotinoyl-hydrazin sowie mit N,N'-Bis-nicotinoyl-hydrazin und N-Isonicotinoyl-N'-isopropyl-hydrazin (Marsilid) bestätigen ließ. Bei der Inaktivierung der mikrobiologischen Hemmwirkung des Isoniazids durch Hämin ist zu berücksichtigen, daß N,N'-Bis-isonicotinoyl-hydrazin[2]), [7]) das Wachstum von verschiedenen Tuberkelbakterienstämmen bei 8 bzw. 1 γ/ml hemmt.

Tuberkulose-Forschungsinstitut Borstel (Direktor: Prof. Dr. Dr. ENNO FREERKSEN).

EKKEHARD KRÜGER-THIEMER.

Eingegangen am 18. November 1954.

[1]) ARONSON, J. D., SYBIL L. EHRLICH u. W. FLAGG: Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **80**, 259 (1952).
[2]) BERNSTEIN, J., W. A. LOTT, B. A. STEINBERG u. H. I. YALE: Amer. Rev. Tbc. **65**, 357 (1952).
[3]) BÖNICKE, R.: Naturwiss. **41**, 377 (1954).
[4]) CINGOLANI, E., u. A. GAUDIANO: Rend. Ist. sup. Sanità **17**, 601 (1954).
[5]) FISHER, M. W.: Amer. Rev. Tbc. **69**, 469 (1954).
[6]) MIDDLEBROOK, G.: Amer. Rev. Tbc. **69**, 471 (1954).
[7]) OFFE, H. A., W. SIEFKEN u. G. DOMAGK: Z. Naturforsch. **7b**, 462 (1952).
[8]) REIF, WALTRAUD: Persönliche Mitteilung an den Verf., 1954.
[9]) UECKER, W.: Persönliche Mitteilung an den Verf., 1952; siehe auch bei: LEMBKE, A., E. KRÜGER-THIEMER, R. B. KUHN u. W. UECKER: Schweiz. Z. Path. u. Bakter. **16**, 222 (1953) u. UECKER, W.: Diss. Kiel 1954.
[10]) WOJAHN, H.: Arzneimittel-Forsch. **2**, 324 (1952).

Die Ausscheidung organischer Verbindungen aus den Samen von Roggen (*Secale cereale* L.), Weizen (*Triticum aestivum* L.) und Gerste (*Hordeum vulgare* L.) während der Quellung.

Die Ausscheidung organischer Verbindungen aus den Samen ist in verschiedener Hinsicht von Bedeutung. So konnte in vielen Fällen der Nachweis erbracht werden, daß die bei der Quellung herausdiffundierenden Substanzen physiologische Wirksamkeit besitzen[1]). In diesem Zusammenhang findet besonders das Problem der allelopathischen Beeinflussung von Kulturpflanzen und Unkräutern Beachtung[2]). Außerdem ist die lokale Anreicherung von Mikroorganismen in der Samensphäre (Spermatosphäre) in weitem Maße von der Art der ausgeschiedenen Stoffe abhängig[3]), [4]).

Zur genaueren Untersuchung der Verhältnisse bei Roggen (PETKUSER Winterroggen 1953), Weizen (HEGES Basalt 1953) und Gerste (S. G. MORGENROT 1953) wurden 10 g unbeschädigter Samen in 20 cm³ dest. Wasser zur Quellung gebracht. Die Versuchsdauer betrug 24 bzw. 48 Std.; die Versuchstemperatur +15° C. Die papierchromatographische Untersuchung des Quellmediums ergab, daß aus allen Getreidearten, mit Ausnahme von Gerste, dieselben Verbindungen ausgeschieden wurden. Bis jetzt wurden fünf Aminosäuren und zwei reduzierende Zucker identifiziert. Der papierchromatographische Nachweis gelang durch Verwendung zweier Lösungsmittel [Butanol/Eisessig/Wasser 40/10/10 absteigend und wassergesättigtes Phenol aufsteigend. Papier: Schleicher und Schüll 2043a; Leuchtgasatmosphäre; Temperatur: 18/20° C. Aminosäuren wurden mit Ninhydrin, reduzierende Zucker mit Anilinphthalat entwickelt[5]). Aufgebrachte Flüssigkeit jeweils 20 cm³]. In beiden Fällen waren die R_f-Werte der Stoffe im Quellmedium identisch mit denen der im Chromatogramm mitlaufenden Vergleichssubstanzen. Auf diese Weise wurden in 11 verschiedenen Versuchen nachgewiesen (in Klammern die R_f-Werte, und zwar links auf das Lösungsmittel Butanol/Eisessig/Wasser, rechts auf Phenol/Wasser bezogen): Asparaginsäure (0,12/0,15), Glutaminsäure (0,17/0,26), Alanin (0,25/0,48), Valin (0,45/0,70), Leucin (0,59/0,80), Glucose (0,13/0,33) und Xylose (0,21/0,40). Xylose wurde nur für Gerste bestimmt.

Der Nachweis gelang sowohl in unsterilen als auch in sterilen Ansätzen (Sterilisation der Samen mit 1%igem Bromwasser. Zur Kontrolle wurden Samen auf Nährböden ausgelegt; nach 48 Std zeigte sich noch keine Mikroorganismenentwicklung). Asparaginsäure, Glutaminsäure, Alanin und Glucose konnten bereits nach 24 Std nachgewiesen werden, Valin, Leucin und Xylose erst nach 48 Std. Eine Abtötung der Samen in einer 5%igen $HgCl_2$-Lösung bewirkte, daß selbst nach einer Quellungszeit von 96 Std nur die Verbindungen bestimmt werden konnten, die vom lebenden Samen bereits nach 24 Std ausgeschieden worden waren.

Zur Feststellung der Frage, zu welchem Zeitpunkt die gefundenen Stoffe im Samen vorliegen, wurden diese in ungequollenem Zustand und nach einer Quellungszeit von 48 Std fein zermahlen und ein Kaltwasserextrakt hergestellt. Im ruhenden Samen wurden Asparaginsäure, Glutaminsäure, Alanin und Glucose, nach einer 48stündigen Quellungszeit noch zusätzlich Valin, Leucin und Xylose festgestellt. Bemerkenswert ist, daß in den Samenextrakten nur die freien Aminosäuren und reduzierenden Zucker gefunden wurden, die auch im Quellungsmedium nachweisbar waren. Die Ergebnisse lassen weiterhin den Schluß zu, daß die Ausscheidung der genannten Stoffe kein aktiver Vorgang ist, sondern daß es sich vielmehr um eine Diffusion handelt, da selbst aus mit Quecksilberchlorid abgetöteten Samen die bereits vorgebildeten Verbindungen austreten.

Auf Grund der Farbintensität der Ninhydrin- bzw. Anilinphthalatflecke konnte bei Roggensamen eine intensivere Ausscheidung als bei Weizen- und Gerstensamen festgestellt werden. Von den einzelnen Stoffen waren die bereits im ruhenden Samen vorhandenen Verbindungen stets stärker nachweisbar als die erst später, wahrscheinlich infolge enzymatischer Vorgänge im Samen, gebildeten Verbindungen Leucin, Valin und Xylose.

Institut für Pflanzenschutz der Landwirtschaftlichen Hochschule Hohenheim (Direktor: Prof. Dr. B. RADEMACHER).

H. BÖRNER.

Eingegangen am 13. Dezember 1954.

[1]) NIEMANN, E.: Flora [Jena] **139**, 185 (1952).
[2]) HURTIG, I.: Wiss. Z. Univ. Rostock, Reihe Math.-Naturwiss. **2**, H. 3, 145 (1954).
[3]) STILLE, B.: Arch. Mikrobiol. **15**, 149 (1950).
[4]) GASSNER, G., u. F. FRANKE: Z. Bot. **28**, 446 (1935).
[5]) CRAMER, F.: Papierchromatographie, 2. Aufl. Weinheim a.d. Bergstr.: Verlag Chemie 1953.

Phototropisches Wachstum der Zoide und Rhizoide von *Bugula avicularia*.

Die Haltung mariner ectoprocter Bryozoen macht auch im Binnenland seit dem Auffinden geeigneter Fütterungsmethoden durch K. G. GRELL (1950, unveröffentlicht) keine Schwierigkeiten mehr. Als Futter dient der in Monokulturen gezogene gymnodine Flagellat *Oxyrrhis marina* (DUJ.), der auf eine autothrophe *Chlamydomonas*-Art als Basisfutter angewiesen ist. *Bugula avicularia* (L.) wird auf diese Art seit Jahren in kleinen BOVERI-Schalen gehalten.

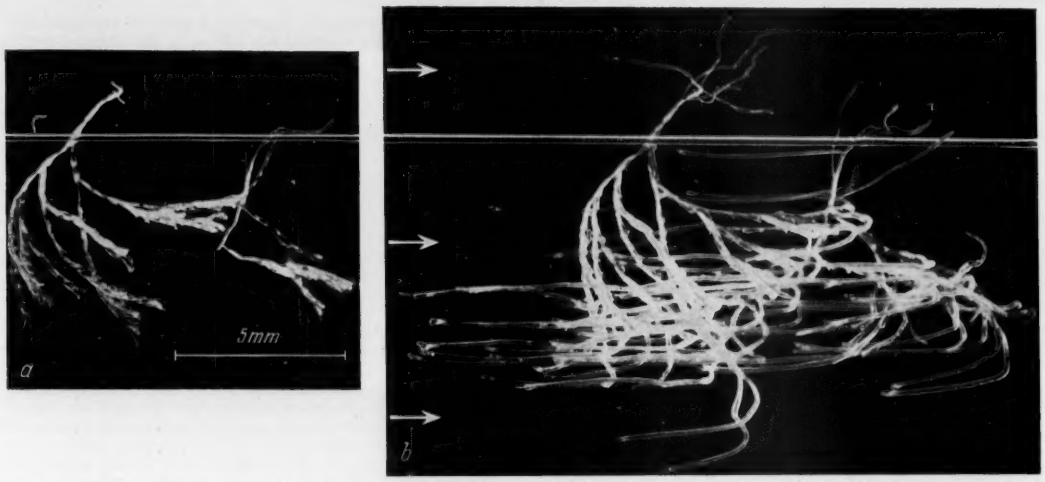


Fig. 1a u. b. Bryarium von *Bugula avicularia* im Lichtversuch. a Zwischen einer Glaskapillare und einer Glasplatte sind zwei Äste eines Tierstockes festgeklemmt. Die Kapillare liegt horizontal, die Glasplatte steht vertikal. Oben im Bild entspricht oben im Versuch. Die Glasplatte steht in einer planparallelen Küvette, die dann einseitig, parallel zur Längsachse der Kapillare, durch eine in 25 cm Abstand befindliche 25 W/220 V Mattglas-Glühbirne beleuchtet wird. b Dieselbe Kultur nach 14 Tagen. Die Pfeile geben die Richtung des Lichteinfalles an. Lange Zoide wachsen in großer Zahl auf das Licht zu. Die aus den ältesten Zoiden herauswachsenden Rhizoide beginnen sich vom Licht abzuwenden.

Bugula vermehrt sich vegetativ durch Knospung. An der dem Aperturfeld gegenüberliegenden Seite des Cystids bildet sich apikal eine Knospe, die innerhalb von etwa zwei Tagen zu einem voll ausgebildeten Zoid heranwächst, ohne die Verbindung mit dem Mutterzoid aufzugeben. Normalerweise wachsen zwei derartig entstandene Ketten von Zoiden gepaart in engem Kontakt (zweizeilig), unter experimentellen Bedingungen aber auch einzeilig. Ältere Tierstöcke (Bryarien) bilden an den nicht mehr Nahrung aufnehmenden basalen Zoiden Knospen, die zu Zoiden oder Rhizoiden auswachsen.

Die Beobachtung von im Raum festgelegten Bryarien zeigt, daß das Licht je nach seiner Einfallsrichtung die Richtung des Wachstums der Knospen steuert: Zoide wachsen auf die Lichtquelle zu, Rhizoide wenden sich von ihr ab (Fig. 1). — Eine Reizwirkung der Schwerkraft konnte nicht festgestellt werden. — Der positive Phototropismus der Zoidknospen ist abhängig von der Lichtintensität, der Lichtwellenlänge (obere Grenze zwischen 650 und 700 mμ; untere Grenze unter 380 mμ) und dem Adaptationszustand der Knospe.

Die Wand der Zoide und Rhizoide besteht aus symmetrisch zur Längsachse orientierten organischen Substanzen mit einem Grundgerüst von echtem Chitin. Mit Ausnahme der Knospenkuppe, der Aperturmembran und der Rosettenplatten sind in die Wand Fadenkristalle von Calcit entsprechend orientiert eingebaut. Für das lichtgerichtete Wachstum müssen blastemartige Zellverbände in der Knospenkuppe verantwortlich gemacht werden.

Eine ausführliche Darstellung der Morphologie und der Wachstumsphysiologie von *Bugula* wird später an anderer Stelle gegeben werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für großzügige Förderung meiner Arbeiten.

Max-Planck-Institut für Biologie, Abteilung Kühn, Tübingen.

DIETRICH SCHNEIDER.

Eingegangen am 8. Dezember 1954.

Mitochondrienfärbung mit Janusgrün bei Hefen.

Unsere früheren Untersuchungen haben gezeigt[1]), daß sowohl mit der „klassischen" Mitochondrienfärbung nach ALTMANN als auch der NADI-(Indophenolblau)-Lebend-Reaktion auf oxydierende Fermente dieselbe Anzahl kugeliger Grana [Grana mit Mitochondrienfunktion[2]), Mitochondrien[3])] und somit identische Plasmapartikeln reagieren. Zum Beispiel war der Mittelwert gefärbter Grana bei Rhodotorula rubra nach ALTMANN-Färbung 12 und mit dem NADI-Reagens 12,4 pro Hefezelle. Auch mit der Janusgrün-Lebend-Färbung werden, wie aus der Literatur bekannt ist, ebenfalls Orte mit Sauerstoffumsatz in der Zelle angefärbt. HARTMAN und LIU[4]) u. a. zeigten mit Janusgrün B bei Saccharomyces-Bäckerhefe die Färbung der bereits durch NADI-Reaktion bekannten Plasmagrana (Mitochondrien). — Wie vor kurzem berichtet[3]), sind nach 10 bis 30 min Einwirkung von 0,1 bis 0,01% Janusgrün B-Lösung[5]) ebenfalls, wie nach den von uns beschriebenen Mitochondrienfärbungen, kugelige „Mitochondrien", und zwar in der erwarteten Anzahl pro Hefezelle vorhanden. Bei Rhodotorula rubra war z. B. der Mittelwert 12,6 pro Hefezelle. GUILLERMOND[6]) hatte 1923 im Gegensatz zu den verschiedenen neueren Arbeiten statt der bisher beschriebenen runden Plasmagrana (= Mitochondrien) ausschließlich lange, stäbchenförmige Gebilde mit Janusgrün im Zytoplasma von Hefen nachgewiesen. — Diese unterschiedlichen Ergebnisse veranlaßten mich, die Versuche mit Janusgrünfärbung erneut aufzugreifen.

Die von uns stets verwendeten Hefestämme wurden nun in den schwachen Konzentrationen von 0,01 bis 0,05%, im Gegensatz zu den früheren Versuchen mit nur 30 min langer Einwirkung, etwa 2 bis 4 Std[7]) in der Janusgrünlösung nach SOROKIN[8]) gelassen. Es zeigte sich bei einzelnen Zellen von Rhodotorula rubra und Saccharomyces cer., daß bei diesen

Fig. 1a u. b. Janusgrünfärbung bei Rhodotorula rubra. Kugelige und stäbchenförmige „Mitochondrien".

geringen Farbkonzentrationen außer den nur leicht blaugrün gefärbten bekannten Grana (= kugelige Mitochondrien) auch ebenfalls etwa nach 1 Std Färbung sehr schwach bläulich gefärbte kurze, etwa stäbchenförmige Gebilde im Plasma zu erkennen sind (Fig. 1a, b). Bei Sättigung der Janusgrünlösung mit Sauerstoff vor Versuchsbeginn ging die Farbreaktion schneller vor sich und war zuverlässiger in bezug auf die Anfärbung der „Stäbchen". Hier färbten sich bereits nach 20 bis 30 min die bekannten kugeligen Mitochondrien und von 30 bis 40 min an, bei einem Teil der Rhodotorula- und Saccharomyces-Zellen, außerdem noch kurze hantel- oder stäbchenförmige Gebilde im Zytoplasma, die manchmal auch mehr kugelförmige Gestalt zeigten. Offensichtlich kommen Übergänge von stäbchenförmigen zu runden Gebilden vor, bei denen,

mindestens während der Beobachtungszeit, keine Formveränderungen zu erkennen waren. Da die Färbung äußerst schwach und zudem sehr launisch ist, können wir weder genaue Aussagen machen über die Zahl dieser „Mitochondrien" pro Zelle (etwa 4 bis 12) noch über den Prozentsatz solcher Hefezellen bei einer bestimmten Kultur. Wir stellen lediglich fest, daß nicht bei allen Zellen unserer atmenden Rhodotorula-Kultur diese Gebilde dargestellt werden konnten.

Es zeigte sich somit, daß bei der Mitochondrienfärbung mit Janusgrün B zwei verschiedene Sorten von „Mitochondrien" angefärbt werden. Zunächst sind die von anderen Färbungen bekannten runden Mitochondrien zu sehen, welche wegen ihrer Fähigkeit, bei der NADI-Reaktion Indophenolblau zu bilden, von MARQUARDT als „Grana mit Mitochondrienfunktion"[3]) bezeichnet wurden. Bei bestimmten Konzentrationen und Einwirkungszeiten von Janusgrün B färben sich dagegen zusätzlich anders geformte, meist stäbchenförmige Gebilde, welche schwach und zudem nicht in allen Hefezellen zu erkennen sind.

Mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Forstbotanisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

E. BAUTZ.

Eingegangen am 29. November 1954.

[1]) BAUTZ, E., u. H. MARQUARDT: Naturwiss. **40**, 531 (1953).
[2]) MARQUARDT, H.: Ber. dtsch. bot. Ges. **65**, 197 (1952).
[3]) BAUTZ, E.: Ber. dtsch. bot. Ges. **67**, 281 (1954).
[4]) HARTMAN, PH., u. CH. LIU: J. Bacter. **67**, 77 (1954).
[5]) DRAWERT, H.: Ber. dtsch. bot. Ges. **66**, 134 (1953).
[6]) GUILLERMOND, A.: C. R. Soc. Biol. Paris **88**, 517 (1923).
[7]) PERNER, E. S., u. G. PFEFFERKORN: Flora **140**, 98 (1953).
[8]) SOROKIN, H.: Amer. J. Bot. **25**, 28 (1938).

Wachstum einzelner explantierter Zellen des YOSHIDA-Tumors.

Wir fanden, daß die durch ihre Eigenbeweglichkeit gekennzeichneten Zellen des YOSHIDA-Tumors der Ratte in vitro nur bei Gegenwart anderer Zellen (z. B. normaler Rattenfibroblasten) über längere Zeit gezüchtet werden können[1]). Der YOSHIDA-Tumor nimmt unter den Tiertumoren eine Sonderstellung dadurch ein, daß er mit einer einzelnen Zelle in einem ungewöhnlich hohen Prozentsatz (55%) auf Ratten übertragbar ist [vgl. die zusammenfassende Beschreibung des Tumors bei[2])]. Bei einem Besuch von Professor YOSHIDA am 18. 9. 54 in Heidelberg haben wir ihm unsere Befunde über das Verhalten dieses Tumors in vitro demonstriert, und Professor YOSHIDA regte den Versuch an, einzelne Zellen dieses Tumors in Gewebekulturen von normalen Rattenfibroblasten zu explantieren. Ich habe derartige Versuche durchgeführt und zunächst entsprechend der Methode der Einzelzellverimpfung[3]) aus einer Kapillare eine einzelne Zelle des YOSHIDA-Tumors in eine Gewebekultur normaler Rattenfibroblasten in CARREL-Flaschen eingeführt. Hierbei war die Beobachtung der Einzelzelle nicht möglich; jedoch waren am 5. Tage an der Impfstelle der Kultur die typischen Zellen des YOSHIDA-Tumors eben erkennbar, am 6. Tage deutlich, und vom 7. bis 10. Tage breiteten sie sich mehr und mehr über das Areal der Fibroblastenkultur aus. Vier derartige Versuche zeigten ein gleichartiges Ergebnis. Um die Vermehrung der explantierten Zelle beobachten zu können, wurden weitere Versuche mit Deckglaskulturen von Rattenfibroblasten durchgeführt. Hierbei ergaben sich analoge Resultate. Jede auf der Fibroblastenkultur oder in deren engstem Umkreis placierte einzelne Tumorzelle vermehrte sich, und wir konnten diesen Vorgang photographisch verfolgen, während abseits der Kultur aufgeimpfte Tumorzellen zugrunde gingen. Von EARLE und Mitarbeitern[4]) ist die grundsätzliche Möglichkeit der Vermehrung einzelner explantierter Zellen in der Gewebekultur gezeigt worden, jedoch ist der Prozentsatz der erfolgreichen Explantationen gering. Nach den bisherigen Beobachtungen zeigt der YOSHIDA-Tumor wie bei der Transplantation auch bei der Explantation einzelner Zellen eine ungewöhnlich hohe „Angangsrate", wenn man die geeigneten Milieubedingungen der Symbiose mit normalen Rattenfibroblasten wählt.

Institut für Experimentelle Krebsforschung der Universität Heidelberg.

ANNELIES SCHLEICH.

Eingegangen am 29. November 1954.

[1]) LETTRÉ, H., u. A. SCHLEICH: Naturwiss. **41**, 505 (1954).
[2]) LETTRÉ, H.: Z. Krebsforsch. **59**, 287 (1953).
[3]) HAUSCHKA, TH. S.: Proc. Amer. Assoc. Canc. Res. **1**, 24 (1953). LETTRÉ, R., u. H. QUERNER: Naturwiss. **41**, 43 (1954).
[4]) EARLE, W. R. u. Mitarb.: J. Nat. Cancer Inst. **9**, 229 (1948); **12**, 1245 (1952).

Das Verhalten von Mäuseascitestumoren unter der alleinigen oder kombinierten Wirkung von Megaphen und Radium.

In einer früheren Mitteilung[1]) wurde berichtet, daß an den Wurzelspitzenzellen von Vicia faba der Effekt der Radiumbestrahlung durch Megaphen gesteigert wird. Am EHRLICHschen Ascitestumor der Maus wurde untersucht, ob der an den Pflanzenzellen beobachtete Effekt an Carcinomzellen reproduzierbar ist. — Die statistisch signifikanten Ergebnisse der zytologischen Auswertung der Ausstriche ergaben: 1. Die Kombination der γ-Strahlenwirkung des Radiums (300 r/Std partielle Bestrahlung des Abdomens) mit Megaphen (0,25 mg/20 g Körpergewicht i.p.) führte innerhalb der Beobachtungszeit (6 bis 48 Std) gegenüber den Kontrollen zu einer geringeren Mitosehäufigkeit; 2. nach 24 Std ist die Mitoserate im Ascites unter Radium + Megaphen gegenüber der alleinigen Radiumwirkung vermindert; 3. Megaphen und Radium + Megaphen setzen gegenüber den Kontrollen und den allein mit Radium behandelten Tieren die Häufigkeit der jugendlichen Ca-Zellen herab; 4. nach der Einwirkung von Megaphen bzw. Radium + Megaphen ist die Zahl der im Ascites auftretenden Epithelzellen gegenüber den mit Radium bestrahlten Tieren erniedrigt; 5. die Zytolysen- und Karyolysenhäufigkeit ist 48 Std nach der Bestrahlung in den mit Radium + Megaphen und in den nur mit Megaphen behandelten Tieren gegenüber den Kontrollen vermehrt; 6. nach der Radiumbestrahlung und unter der Einwirkung von Radium + Megaphen sind die geschädigten Ana- und Telophasen gegenüber den Kontrollen erhöht. Entsprechend den Ergebnissen bei Vicia faba[1]) ruft Megaphen allein keine Steigerung der atypischen Ana- und Telophasen hervor; 7. das Vorkommen von 2-kernigen Ca-Zellen tritt nach 48 Std unter der Einwirkung von Radium + Megaphen sowie nach der Radiumbestrahlung gegenüber den Kontrollen seltener auf; 8. die als Folge der Chromosomenschäden im Anschluß an die Zellteilung im Zytoplasma sich bildenden Kleinst- oder Nebenkerne werden nach 24 Std unter der kombinierten Wirkung von Radium + Megaphen gegenüber den Kontrollen vermehrt angetroffen. Nach 48 Std ist dieser Effekt auch bei den Tieren zu beobachten, die nur bestrahlt wurden. — Unbeeinflußt durch die Behandlung mit Megaphen, Radium oder Radium + Megaphen blieben Leukozyten, Amitosen und überalterte Ca-Zellen.

Aus dem unterschiedlichen Verhalten der Ca-Zellen im Ascites der Maus resultieren signifikant veränderte Überlebenszeiten bei verlangsamter Gewichtszunahme. Gegenüber den Kontrollen ist die Überlebenszeit unter Megaphen um 15,5% und unter Radium + Megaphen um 17% verlängert. Die alleinige Radiumbestrahlung führt gegenüber den Kontrollen zu keiner statistisch zu sichernden Lebensverlängerung. Die Überlebenszeit der mit Radium + Megaphen behandelten Tiere ist jedoch gegenüber den mit Radium bestrahlten Tieren um 12% verlängert.

Die Versuche beweisen, daß die kombinierte Einwirkung von Radium + Megaphen die Entwicklung des Tumors stärker hemmt, als es die alleinige Radiumbestrahlung oder die alleinige Applikation von Megaphen vermögen.

Die Ergebnisse werden an anderer Stelle ausführlich mitgeteilt.

Universitäts-Frauenklinik Tübingen.

K. PETERS, W. KRAIS und H. GÄRTNER.

Eingegangen am 27. November 1954.

[1]) PETERS, K.: Naturwiss. **41**, 89 (1954). — Strahlentherap. **95**, 283 (1954).

Inaktivitätsatrophie extrainsulärer A-Zellen nach Glukagonzufuhr.

Histometrische Untersuchungen am Inselzellsystem der Ratte ergaben eine A-Zellinvolution und B-Zellhypertrophie nach Glukagonbehandlung[1]). Die Atrophie der A-Zellen äußert sich in einer Kernverkleinerung; sie ist Ausdruck eines Inaktivitätszustandes und stützt die Auffassung, daß das Glukagon von diesem Zelltyp gebildet wird. Gegenregulatorisch hypertrophieren die B-Zellen, wofür neben Kernvergrößerung auch eine Schwellung des Zelleibs sowie Degranulierung des Protoplasmas kennzeichnend sind. Diese Veränderungen beruhen vermutlich auf einer kompensatorischen Insulinmehrsekretion. Beide Phänomene konnten von uns inzwischen am Kaninchen bestätigt werden. Darüber hinaus interessierte das Verhalten der extrainsulären Komponente des Inselorgans nach Glukagonzufuhr. GAEDE und FERNER[2]) gelang der biologische Glukagonnachweis im Gangbaum des Pferdepankreas. Sie zeigten damit, daß die extrainsulären

A-Zellen auch funktionell dem A-Zellsystem der Inseln entsprechen, nachdem auf ihre zytologische Übereinstimmung bereits von FEYRTER[3]) hingewiesen worden war.

In den vorliegenden Untersuchungen wurden die Kerngrößenverhältnisse der im Epithelverband oder in unmittelbarer Umgebung des Gangbaums gelegenen, nach Chromhämatoxylin-Phloxin rötlich granulierten Zellen planimetrisch bestimmt. Die Versuchsdauer ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die Glukagondosis betrug bei Kaninchen 2mal täglich 0,33 mg/kg i.v., bei Ratten entweder 2mal täglich 0,25 mg intraperitoneal

Tabelle 1. *Kernatrophie der A-Zellen im Gangsystem des Pankreas nach Glukagonzufuhr* (Planimeterwerte).

Kaninchen.

Kontrollen	Glycinpuffer	Glukagon	
		i.v. 7 Tage	i.v. 13 Tage
75,63 ± 5,65	77,53 ± 3,19	51,97 ± 4,00	51,17 ± 1,15

Ratten.

Kontrollen	Glukagon			
	i.p. 7 Tage	i.p. 20 bis 28 Tage	i.p. 38 Tage	i.v. 6 Tage
52,45 ± 2,2	41,73 ± 2,71	36,05 ± 2,65	45,75 ± 1,13	36,72 ± 0,81

— i.p. — oder 0,5 mg/150 bis 180 g Körpergewicht i.v. Pro Tier wurden 50 Kerne ausgemessen; jede Gruppe bestand aus mindestens drei und höchstens 5 Tieren. Die angegebenen Planimeterwerte geben das arithmetrische Mittel für jedes Kollektiv einschließlich der mittleren Abweichung wieder. Es handelt sich dabei um Relativwerte, die über die wirklichen Größenverhältnisse nichts aussagen. Die Kerngrößen bei unbehandelten Kaninchen und jenen Tieren, die zur Kontrolle mit dem zur Lösung und Stabilisierung des Glukagons verwendeten Glycinpuffer (p_H 9,2) behandelt worden waren, weichen voneinander nicht ab. Glukagon bewirkt sowohl beim Kaninchen als auch bei der Ratte in sämtlichen Gruppen eine eindeutige Kernverkleinerung. Bei der Ratte ergibt sich gruppenmäßig eine auffallende Übereinstimmung mit der Atrophie insulärer A-Zellkerne, über die in einer früheren Mitteilung berichtet wurde[1]). Die rückläufige Tendenz und Neigung zur Normalisierung nach 38tägiger Behandlung entspricht ebenfalls den insulären A-Zellen. Wir werten sie als Substrat bei erworbener Glukagonresistenz nach längerer Therapie. — Die Meßergebnisse zeigen, daß die A-Zellen der Inseln und des Gangapparates auf Zufuhr von Glukagon gleichartig reagieren. Ihre funktionelle Einheit als Produzent des hyperglykämisierenden-glykogenolytischen Faktors wird durch die Inaktivitätsatrophie nach Glukagonzufuhr unterstrichen.

Herrn Dr. O. K. BEHRENS, E. Lilly u. Co., Indianapolis, danken wir für die Überlassung von Glukagon (Lt.-Nr. 208-108 B-284 und 208-158 B-197).

Tuberkulose-Forschungsinstitut Borstel, Institut für Experimentelle Biologie und Medizin (*Direktor: Prof. Dr. Dr.* E. FREERKSEN).

JOACHIM KRACHT.

Eingegangen am 18. November 1954.

[1]) KRACHT, J.: Naturwiss. **41**, 336 (1954).
[2]) GAEDE, K., u. H. FERNER: Klin. Wschr. **1950**, 621.
[3]) FEYRTER, F.: Über diffuse endokrine epitheliale Organe. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1938.

Zur Schwankungsbreite der Serumeiweißfraktionen normaler Versuchsratten.

Zur Beurteilung unter experimentellen Bedingungen veränderter Serumeiweißkörper und ihrer Fraktionen — etwa bei immunologischen Fragestellungen — ist die Kenntnis der normalen Schwankungsbreite von Individuum und Kollektiv eine notwendige Voraussetzung. Es erscheint uns daher gerechtfertigt, in Ergänzung zu früheren Untersuchungen[3]) das seither an 140 Tieren gewonnene Material statistisch auszuwerten und es mit den in der Literatur bekannten Untersuchungsergebnissen[2]) zu vergleichen; dies um so mehr, als aus letzteren die Schlußfolgerung gezogen wird, daß bei elektrophoretischen Untersuchungen pathologischer Vorgänge wegen der großen individuellen Schwankungsbreite lediglich Änderungen der Serumeiweißkörper eines Tieres verglichen werden könnten.

Die Ergebnisse gehen aus der Tabelle 1 hervor, in der unter Gruppe I die Werte von 37 Tieren unserer ursprünglichen[3]) mit 13 weiteren Tieren einer späteren Veröffentlichung[1]) verarbeitet sind. Gruppe II enthält die statistischen Angaben inzwischen untersuchter weiterer 90 Tiere. Diesen beiden Gruppen ist als Gruppe III eine von anderer Seite mitgeteilte Untersuchungsreihe[2]) gegenübergestellt.

Tabelle 1.

Gruppe		Albumin	Globulin				n
			a_1	a_2	β	γ	
I	M	46,38	12,06	9,54	20,38	11,80	50
	σ	± 5,4	± 2,5	± 1,7	± 2,8	± 2,1	
II	M	46,5	12,5	8,8	21,1	11,5	90
	σ	± 5,15	± 2,47	± 1,84	± 2,64	± 5,89	
III	M	30,63	13,13	12,22	27,10	19,61	65
	σ	± 5,35	± 2,40	± 2,48	± 5,28	± 5,06	
II und III	M_{diff}	15,87	0,63	3,42	6,0	8,11	
	σ_{diff}	0,891	0,397	0,35	0,645	0,904	
	M_{diff}/σ_{diff}	17,8	1,59	9,77	9,3	8,98	

$T = 3{,}05$.

Die Tabelle 1 stellt Mittelwerte (M) und mittlere quadratische Abweichungen (σ) der relativen Werte der Serumeiweißfraktionen dar. Der Vergleich der genannten Größen unserer früheren Ergebnisse mit den von uns nunmehr zwei Jahre später gewonnenen Resultaten zeigt ausgezeichnete Übereinstimmung, obwohl die Tiere verschiedener Herkunft waren. Der Quotient aus Mittelwertsdifferenz (M_{diff}) und Differenz der mittleren quadratischen Abweichung (σ_{diff}) *) liegt bei überschläglicher Berechnung immer unter 1,0. Demgegenüber zeigt der Vergleich unserer Ergebnisse mit den herangezogenen Werten der Gruppe III in sämtlichen Fraktionen mit Ausnahme der α-1-Globuline mit einem Quotienten von 8,98 bis 17,8, daß Gruppe I und II einerseits und Gruppe III andererseits verschiedene Kollektive darstellen (zur Trennung erforderliches $T = 3{,}05$) und nicht auf eine von anderer Seite[2]) unterstellte große Schwankungsbreite zurückzuführen sind. Wir glauben uns daher zu der Annahme berechtigt, daß Werte, die von den von uns angegebenen Normalwerten abweichen, durch krankes Tiermaterial bedingt sind. Veränderungen, wie sie in Gruppe III auftreten, haben wir bei unserem bislang untersuchten Tiermaterial nur nach eingreifenden Maßnahmen — exzessiver Immunisierung[4]), [5]) oder Sterilisierung des Darmes mit Antibiotika[1]) — beobachtet. Als weitere Ursachen kommen auch Ernährung mit nicht vollwertigem Eiweiß und Vitaminmangel (Weißbrotfütterung) in Frage. Es erscheint uns somit zulässig, Tiergruppen (Versuchstiere und Kontrollen) miteinander zu vergleichen, wenn dies nach den Regeln der Statistik erfolgt.

Medizinische Universitätsklinik Erlangen (*Direktor: Prof. Dr.* N. HENNING).

G. BERG, K. H. KIMBEL und F. SCHEIFFARTH.

Eingegangen am 6. Dezember 1954.

*) $\sigma_{diff} = \sqrt{\sigma_1^2/n_2 + \sigma_2^2/n_1}$.

[1]) BÜNTE, H., u. K. H. KIMBEL: Z. exp. Med. (im Druck).
[2]) EYMER, K. P.: Ärztl. Forsch. **1954**, 388.
[3]) SCHEIFFARTH, F., u. G. BERG: Z. exp. Med. **119**, 550 (1952).
[4]) SCHEIFFARTH, F., u. G. BERG: Z. exp. Med. **123**, 201 (1954).
[5]) SCHEIFFARTH, F., F. LEGLER u. G. BERG: Z. exp. Med. **122**, 578 (1954).

Die Wirkung des Hemmungsfaktors aus Gehirn und Rückenmark auf periphere und zentrale synaptische Übertragung.

Wie bereits berichtet[1]),[2]), enthält das Zentralnervensystem von Säugetieren einen Hemmungsfaktor, der bei Crustaceen die Wirkung peripherer Hemmungsneurone ersetzen kann und der sowohl an Streckrezeptoren[2]) und Darm[3]) des Flußkrebses wie am Kaninchen- und Meerschweinchen-Ileum[1]) die Wirkung von Acetylcholin blockiert. Auf Grund dieser Befunde und der Tatsache, daß der Hemmungsfaktor durch ein im Nervensystem vorkommendes Ferment inaktiviert wird[2]), wurde vermutet, es könne sich bei diesem Stoff um die vielfach postulierte Übertragungssubstanz hemmender Neurone handeln.

Wir haben nun die Wirkung des Hemmungsfaktors auf synaptische Übertragung in vier verschiedenen autonomen Ganglien (Katze, Kaninchen) und im Rückenmark (Katze) untersucht. — Hemmungssubstanz wurde in folgender Weise aus Rindergehirn gewonnen: zerkleinertes Hirn wurde in gleicher Gewichtsmenge Wasser gekocht, homogenisiert und in einem Dialysier-Schlauch gegen ein achtfaches Volumen Wasser dialysiert (48 Std). Das Dialysat wurde auf 1% des ursprünglichen Volumens eingeengt (in vacuo) und anschließend mit Aktivkohle (Norit A) behandelt. K- und NH_4-Ionen wurden mit Hilfe von $HClO_3$ ausgefällt und das p_H der Lösung auf 2,5 eingestellt. Ein zehnfaches Volumen absoluten Äthanols wurde zugefügt und das reichliche Präzipitat verworfen. Portionen der äthanolischen Lösung wurden fallweise mit einem zehnfachen Volumen Äther gemischt und die Hemmungssubstanz nach Abfiltrieren des Präzipitats mit wenig Wasser aus der ätherischen Lösung ausgeschüttelt. In unseren besten Präparaten entsprach 1 mg Trockengewicht dieser wäßrigen Lösung der ursprünglichen Aktivität von 1 g Gehirn. Die Hemmungswirkung wurde am Flußkrebs-Streckrezeptorpräparat[2),4)] getestet.

Das *Ganglion cervicale supremum* der Katze wurde *in vivo* mit phosphatgepufferter isotonischer Salzlösung (p_H 6,35) durchströmt. Die durch präganglionäre Reizung verursachten Kontraktionen der Nickhaut blieben auch nach Injektion von 6 mg Hemmungssubstanz in die Perfusionskanüle unbeeinflußt. Im Gegensatz dazu erzeugten 10 µg des gereinigten Hemmungsfaktors (nah-arteriell injiziert) im *Ganglion mesentericum infimum* der Katze *in vivo* innerhalb von 15 sec einen vollständigen Block der Erregungsübertragung.

Dasselbe Ganglion des Kaninchens (*in vitro*) erwies sich als noch empfindlicher: 1 µg der gereinigten Substanz, in Lösung auf das Ganglion getropft, verursacht innerhalb von 15 bis 20 sec vollkommenen Übertragungsblock. Auch im *Ganglion stellatum* der Katze (*in vitro*) ließ sich durch Auftropfen von gelöstem Hemmungsfaktor (100 µg) die synaptische Übertragung vollständig blockieren. Selbst bei Anwendung konzentrierter Lösungen blieb das präganglionäre Potential und das Potential derjenigen Fasern, die das Ganglion ohne Synapse durchlaufen, völlig unbeeinflußt. Bei den Ganglienpräparaten *in vitro* war die Hemmungssubstanz nur wirksam, wenn die Lösung ein p_H unter 7 (z. B. 6,8) hatte. Diese p_H-Abhängigkeit der Wirkung des Hemmungsfaktors wurde bereits bei anderen Präparaten beschrieben[1),2),3)]. In allen Fällen ist die Hemmungswirkung reversibel und kann (auch im sauren p_H-Bereich) ausgewaschen werden.

Der Hemmungsfaktor wirkt auch im Rückenmark: Bei der decerebrierten Katze wird der Patellar-Reflex innerhalb von 5 sec vollständig gehemmt, wenn 1 Tropfen einer Lösung von 200 µg/cm³ (= 10 µg) auf das entsprechende, freigelegte Segment des Rückenmarks getropft wird. Interessanterweise bleiben selbst 2 bis 3 mg des Stoffes unwirksam, wenn er auf dem Wege über die betreffenden Blutgefäße dem Rückenmark zugeführt wird (Kontrollinjektionen von Strychnin und Adrenalin zeigen innerhalb weniger Sekunden die erwartete Wirkung). Der Hemmungsfaktor ist am Rückenmark auch dann wirksam, wenn das p_H seiner Lösung größer ist als 7. Naharterielle Injektion, selbst von mehreren Milligramm des gereinigten Hemmungsfaktors, in den *Musculus gastrocnemius* und *Musculus tibialis anticus* der Katze waren in jedem Experiment ohne Einfluß auf die neuromuskuläre Erregungsübertragung (20 µg Acetylcholin, gleicherweise injiziert, verursachten die zu erwartende Kontraktion).

In zahlreichen Experimenten wurde weißen Mäusen subkutan 0,2 bis 1 mg Hemmungssubstanz (in 0,5 cm³ Ringerlösung) eingespritzt. Solche Mäuse waren gegenüber 50 µg Strychnin (ebenfalls subkutan injiziert) vollkommen unempfindlich. Die Kontrolltiere, denen an Stelle von Hemmungsfaktor Ringerlösung injiziert wurde, starben an derselben Dosis Strychnin innerhalb von 10 bis 15 min unter heftigen Krämpfen.

Die Bedeutung dieser Resultate soll an anderer Stelle ausführlich besprochen werden.

McGill University, Department of Neurology and Neurosurgery, Montreal Neurological Institute, Montreal, Canada.

ERNST FLOREY und HUGH MCLENNAN.

Eingegangen am 29. November 1954.

[1)] FLOREY, E.: Naturwiss. **40**, 295 (1953).
[2)] FLOREY, E.: Arch. int. Physiol. **62**, 33 (1954).
[3)] FLOREY, E.: Z. vergl. Physiol. **36**, 1 (1954).
[4)] WIERSMA, C. A. G., E. FURSHPAN u. E. FLOREY: J. Exp. Biol. **30**, 136 (1953).

Vergleichende Untersuchungen zur Systematik der Streptomyceten.

Bei der genauen Bestimmung frisch isolierter Streptomyceten treten immer wieder Schwierigkeiten auf, die in erster Linie darauf beruhen, daß die einzelnen Autoren, die neue Arten aufgestellt und beschrieben haben, unterschiedliche Standardnährböden zur Charakterisierung der Streptomyceten anwenden. In diesem Zusammenhang hatten z. B. schon E. BALDACCI und Mitarbeiter[1)] als einen allgemein anwendbaren Standard-Nährboden einen modifizierten Czapek vorgeschlagen, in dem als Stickstoffquelle gereinigtes Casein (wie es von den Difco Laboratories, Detroit, USA., geliefert wird) statt des üblichen $NaNO_3$ verwendet wird.

Unserer Meinung nach ist es unumgänglich notwendig, ein einheitliches Untersuchungsschema zur systematischen Charakterisierung der Streptomyceten-Arten einzuführen, um die verschiedenen Bestimmungsschlüssel in der Praxis anwenden zu können. Aus diesem Grunde wurden die beiden unterschiedlichen Untersuchungsmethoden, die an unseren Instituten angewandt werden, miteinander verglichen. Es handelte sich hierbei besonders um die Standardnährböden, wobei die Entwicklung und das Wachstum auf diesen als Grundlage für die erste Einteilung dient. E. BALDACCI und Mitarbeiter[2)] wenden Kartoffelagar an, während W. FLAIG und H. J. KUTZNER[3)] Haferflockenagar benutzen. Es galt also festzustellen, ob diese beiden Nährsubstrate mit dem gleichen Ergebnis als Standard-Nährboden anzuwenden sind.

Während eines mehrwöchigen Aufenthaltes des einen von uns (A. GREIN) in Braunschweig-Völkenrode wurden vergleichende Untersuchungen an 37 definierten und mit Artnamen bezeichneten Streptomyceten-Stämmen durchgeführt. Bei der Beurteilung des Wachstums, des Luft- und Substratmyzels ergaben sich bei diesen Stämmen keine Unterschiede. Geringe Unterschiede zeigten sich bei der lichtmikroskopischen Beobachtung des Luftmyzels: Auf Haferflockenagar scheint gegenüber Kartoffelagar eine Tendenz für kürzere, deutlicher gewellte und gebogene Lufthyphen vorzuherrschen. Dagegen waren die Sporenformen, wie sie mit dem Elektronenmikroskop erkennbar sind, vollkommen gleich. Das bedeutet, daß die Sporenformen, die nach Wachstum auf Haferflockenagar als weiteres Charakterisierungsmerkmal der Streptomyceten angesehen werden [E. KÜSTER[4)], W. FLAIG und Mitarbeiter[5)]], mit dem gleichen Ergebnis auch vom Kartoffelagar bestimmt werden können. Dabei ist zu bemerken, daß sich in diesen Vergleichsuntersuchungen der Kartoffelagar für die elektronenmikroskopische Beobachtung vorteilhafter als Haferflockenagar erwiesen hat, da er in den meisten Fällen ein deutlicheres und reineres Bild des zu untersuchenden Materials lieferte.

Unter den vorliegenden Stämmen waren auch solche, die, aus dem Centraalbureau voor Schimmelcultures, Baarn, stammend, an verschiedenen Orten auf verschiedenem Nährboden jahrelang kultiviert waren. Diese verhielten sich bei dieser Prüfung vollkommen gleich, so daß eine Aufbewahrung unter verschiedenen Bedingungen die physiologische Konstanz dieser Stämme nicht zu ändern scheint.

Dieser erste Teil der Zusammenarbeit hat gezeigt, daß bei einem Vergleich unterschiedlicher Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Streptomyceten Haferflocken- und Kartoffelagar als gleichwertige Standard-Nährböden anzusehen sind. Demnach läßt sich die an verschiedenen Orten und mit verschiedenen Substraten vorgenommene Beurteilung der Streptomyceten und ihre Einteilung miteinander vergleichen. Die Arbeiten zu diesem Thema werden fortgesetzt.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und hilfreiche Unterstützung danken wir Herrn Professor Dr. W. FLAIG und Herrn Professor Dr. E. BALDACCI.

Institut für Biochemie des Bodens der Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig-Völkenrode (Direktor: Prof. Dr. W. FLAIG).

E. KÜSTER.

Istituto di Patologia Vegetale, Università di Milano (Direktor: Prof. Dr. E. BALDACCI).

A. GREIN.

Eingegangen am 10. Dezember 1954.

[1)] BALDACCI, E., A. GREIN u. C. SPALLA: Nuovi Ann. d'Igiene e Microbiol. **5**, 296 (1954).
[2)] BALDACCI, E., C. SPALLA u. A. GREIN: Arch. Mikrobiol. **20**, 347 (1954).
[3)] FLAIG, W., u. H. J. KUTZNER: Naturwiss. **41**, 287 (1954).
[4)] KÜSTER, E.: Proc. VI. Int. Congr. Mikrobiol. Rom **1** (1954).
[5)] FLAIG, W., E. KÜSTER u. H. BEUTELSPACHER: Zbl. Bakter. II **108** (1954).

Besprechungen.

Kleen, Werner: Einführung in die Mikrowellentechnik. Teil I: Grundlagen. (Monographien der elektrischen Nachrichtentechnik, herausgeg. von Prof. R. FELDTKELLER, Bd. XVI.) Stuttgart: S. Hirzel 1952. 320 S. u. 129 Abb. DM 28.—.

Die wachsende Bedeutung der Mikrowellentechnik in den letzten Jahren und die großen Fortschritte in der Kenntnis des Verhaltens von Elektronen in Höchstfrequenzfeldern, der Berechnungsmethoden und der Anwendung solcher Systeme, die sich von denen klassischer Elektronenröhren erheblich unterscheiden, haben den Wunsch nach einer zusammenfassenden Behandlung der Höchstfrequenzröhren erzeugt. Diesem kommt der Verf. mit dem vorliegenden Werk nach, welches in drei Teilen (Grundlagen, gittergesteuerte Röhren und Triftröhren, Lauffeldröhren) unter Verzicht auf Dinge geringerer praktischer Bedeutung besonders die neuen Röhrenprinzipien und -probleme behandelt. Der jetzt erschienene Teil I des Werkes beschreibt die Wechselwirkung zwischen fortschreitenden bzw. stehenden Wellen höchster Frequenzen und Elektronenströmungen und behandelt sie theoretisch. Hier fällt die sorgfältige Auswahl der Formelzeichen und die einheitliche Verwendung des MKS-Systems besonders angenehm auf. Wegen der Untrennbarkeit von Röhrenbau- und Schaltelementen werden beide behandelt. (Hauptkapitel: 1. Die Systeme der Mikrowellenelektronik, 2. Elektronenbewegung in statischen Feldern, 3. Leistungsaustausch zwischen Elektronen.)

Der Verf. hat mit dem aus Vorlesungen entstandenen Werk nicht nur ein gutes Lehrbuch für Studierende, sondern auch einen Leitfaden für den Physiker und den Ingenieur geschaffen, welcher weitester Beachtung wert ist.

K. TAMM (Göttingen).

Blatt-Weisskopf: Theoretical Nuclear Physics. New York: John Wiley & Sons, 1952. XVI u. 864 S., $ 12.50.

Die theoretische Kernphysik steht heute immer noch auf halbempirischer Basis. Ein Buch über dieses Gebiet muß daher neben der formalen Theorie eine vielfältige Menge von experimentellen Erfahrungen mit aufnehmen, ihre Bedeutung für das theoretische Verständnis herausarbeiten und Zusammenhänge aufzeigen. Diese schwierige Aufgabe ist den Verff. in glücklichster Weise gelungen. Das Buch beschränkt sich auf die Fragen des Kernbaus und der Kernreaktionen, ohne auf Mesonfeldtheorien, Probleme der kosmischen Strahlung, Neutronendiffusionstheorien usw. einzugehen. Durch diesen Verzicht und dank der didaktisch ausgezeichneten Darstellung ist es möglich geworden, ein, trotz hohem Niveau, leicht lesbares und auch für den Experimentalphysiker verständliches Werk zu schaffen.

Nach einem einleitenden Kapitel über allgemeine Kerneigenschaften werden die Zweikörperprobleme entsprechend ihrer Wichtigkeit sehr ausführlich behandelt, wobei Begriffe wie Streulänge, Reichweite-Korrektion, effektive Reichweite usw. leicht verständlich dargebracht werden. Sehr gut geschrieben, wenn vielleicht auch etwas kurz, ist der kleine Abschnitt über den Isotopen-Spin. Die Behandlung des Tritons in einem weiteren Kapitel dürfte zu weiteren Untersuchungen anregen. Der Kernspektroskopie sind zwei Kapitel gewidmet. Leider konnte hier, da das Buch bereits Anfang 1952 abgeschlossen wurde, die neuere Entwicklung, insbesondere der Ausbau der Modellvorstellung von individuellen Teilchenbahnen im Kern nur kurz in einem zusätzlichen Kapitel am Schluß des Buches beleuchtet und auf die Wichtigkeit dieser Vorstellungen hingewiesen werden.

Mit großem Geschick und sehr ausführlich wird in den nächsten Kapiteln auf die Kernreaktionen eingegangen. Hier findet man eine ganz besonders klare und anschauliche Deutung der Resonanzvorgänge. Etwas zu kurz kommen die Deuteron-Stripping-Prozesse, die neuerdings sehr an Bedeutung gewonnen haben. Daneben vermißt man die Behandlung der Kernspaltung, die, trotz unvollkommen zugänglichem Material, wegen ihrer Bedeutung für den kollektiven Aspekt der Nukleonenbewegungen im Kern so weit wie möglich behandelt werden sollte.

In ausgereifter und übersichtlicher Form ist die Wechselwirkung des Kerns mit elektromagnetischer Strahlung behandelt. Eine große Hilfe für den Leser ist dabei der Anhang, in dem in einer knappen, sauberen Darstellung die Eigenschaften der Drehimpulsoperatoren und die elektromagnetischen Multipolfelder beschrieben werden.

Das letzte Kapitel behandelt den β-Zerfall. Entsprechend dem steten und erfolgreichen Bemühen im ganzen Buch, das Wesentliche in einfacher Gestalt deutlich werden zu lassen, wird zunächst eine auch in den leichten Teilchen nichtrelativistische Behandlung des β-Zerfalls durchgeführt. Der an die strenge Behandlung anschließende Vergleich mit der Erfahrung muß allerdings etwas kritisch gelesen werden, da einige der besprochenen experimentellen Ergebnisse sich in der Zwischenzeit geändert haben.

Für die meisten Fragen der Kernphysik ist das Buch heute bereits zu einem unentbehrlichen Standardwerk geworden.

B. STECH (Heidelberg).

Structure Reports. (1945—1946) Volume 10, General Editor: A. J. C. Wilson; Section Editors: C. S. Barrett, J. M. Bijvoet, J. Monteath Robertson. Published for the International Union of Crystallography by N. V. A. Oosthoeks Uitgevers Mij., Utrecht (Holland); VIII und 325 Seiten; Preis: 45.— Holländ. Gulden.

Der vorliegende dritte, von WILSON (General Editor), BARRETT, BIJVOET und ROBERTSON herausgegebene Bericht über Kristallstrukturen ist sowohl „Band 10" als auch zehnter Band aller seither erschienenen Berichte, so daß eine Rückschau über das bisherige Werk naheliegt. — Die Tatsache, daß die Strukturberichte es überstanden, daß die Herausgeberschaft von den Initiatoren EWALD und HERMANN nicht nur an andere deutsche Herausgeber (GOTTFRIED, K. HERRMANN, LOHRMANN, PHILIPP, SCHOSSBERGER) überging, sondern auch an Herausgeber eines anderen Sprachgebiets, zeigt die Fruchtbarkeit und Berechtigung des anfänglichen Grundgedankens, die kristallstrukturellen Arbeiten in genormten Auszügen hinreichend speziell zu referieren und ohne allzu großen Zeitverzug den interessierten Forschern zugänglich zu machen. Damit wurde eine Arbeit zentralisiert, die, wenn es keinen Strukturbericht gegeben hätte, von einer Vielzahl von Forschern in einer weniger vollkommenen Weise für den privaten Gebrauch hätte geleistet werden müssen. Entsprechend dem großen Anfall an Untersuchungen über den atomaren Kristallbau ließen die Strukturberichte ähnliche Sammelwerke im Gebiet der Kristallographie, wie z. B. die morphologischen Kompilationen der vorröntgenographischen Zeit, weit hinter sich, und außerdem durften sie mit der Schilderung des inneren Kristallbaues auf ein höheres Interesse rechnen als die Beschreibungen der Ausbildung der Grenzflächen. So wurde der Strukturbericht zu einem einzig dastehenden Werk, das sich wohl in den Händen jedes ernsthaften Bearbeiters kristallstruktureller Probleme befindet und das sogar durch fast alle buchmäßigen Darstellungen der Kristallchemie und ähnlicher Gebiete deutlich hindurchleuchtet. Der Grund dafür ist nicht allein in der Vollständigkeit der Berichte zu erblicken, sondern besonders in der Systematisierung des Materials, welche die Berichter leisteten. Wie weitgehend EWALD und HERMANN gewillt waren, das anfallende empirische Material aufzuarbeiten, zeigen die schönen Projektionen des Inhalts der Elementarzellen der Strukturen, die Zusammenfassung zu Typen und Substanztabellen, die Berechnung von stereographischen Projektionen, die normierten Abstandstabellen und die Raumgruppentabellen. Von diesem anfänglichen Willen ist im Laufe der Zeit viel, mehr oder weniger berechtigt, abgebröckelt, so daß heute im wesentlichen noch die Trennung in metallische, anorganische und organische Strukturen und die Abstandsberechnung übrig geblieben ist. Es muß zugegeben werden, daß die Typeneinteilung mit der Vermehrung derjenigen Typen, die nur einen Vertreter haben, sinnlos wird. Man hat sie fallen lassen, ohne etwas Besseres beizubringen, mit der Folge, daß die Einordnung einer Verbindung nur durch ermüdendes Lesen wiederholter Punktlagenbeschreibungen möglich wird. Andererseits kann man jedoch nicht ganz ohne die alte Typenbezeichnung auskommen, wie die drei neuen Bände zeigen. Dem Ref. scheint ein Ausweg aus dieser Inkonsequenz in dem Begriff der Strukturfamilie zu liegen, der stärker kristallchemisch gefärbt ist als der rein geometrische Begriff des Strukturtyps. — Ein weiterer Punkt, in dem die neuen Reports sich von der ursprünglichen Einstellung von EWALD-HERMANN entfernen, ist die Bezeichnung metallischer Phasen. Obwohl sich heute eine sinngemäße Nomenklatur durchsetzt (man vgl. z. B. LAVES im Metals Reference Book), ordnet und bezeichnet der Report metallische Phasen nach

einer alphabetischen Regel, allerdings nicht konsequent. Die Handhabung der systematischen Nomenklatur in der Metallchemie benötigt kein spezielles chemisches Training, sondern nur die Kenntnis des Periodensystems.

Von der Rückschau zur Vorschau übergehend, erhebt sich die Frage, sind an der jetzigen Art der Berichte Verbesserungen möglich? Es scheint dem Ref., daß man in einer Richtung über die seitherige Abgrenzung der Berichte hinausgehen sollte, nämlich darin, daß man nicht nur „röntgenmäßige Strukturbestimmungen" zuläßt, sondern *alles* referiert, was Aussagen über die Primärstruktur kristalliner Phasen liefert. Mit dieser neuen Abgrenzung wäre dem Strukturforscher, dessen Forschungen ja gerade dadurch ihr Gewicht gewinnen, daß sie nicht nur Röntgenexperimente zu deuten gestatten, sondern eine erheblich weitere Gültigkeit besitzen, sehr gedient. Da unter Primärstruktur nicht allein die Lage der Atome in der Zelle zu verstehen ist, sondern auch „die Bewegung der Elektronen", wären auch theoretische Arbeiten zu referieren, sofern sie über die Struktur einer speziellen Phase oder eines speziellen Typs Aussagen machen. Es ist klar, daß solche Arbeiten über den Bindungszustand in Kristallen schwieriger zu berichten sind, so daß man sich eventuell nur auf eine ganz kurze Charakterisierung beschränken müßte. Es finden sich in der Tat in den neuen Reports einige Ansätze für diese Erweiterung (vgl. z. B. eine Mitteilung von BRADLEY über die Lagen der Valenzelektronen in Gamma-Messing-Gittern im SR 12), aber sie wird nicht konsequent durchgeführt. — Ausgangspunkt und Ziel von Strukturbestimmungen sind Bindungsfragen, und man sollte diese nicht künstlich vom röntgenographischen Teil der Forschung trennen.

Abgesehen von obigen Bemerkungen allgemeiner Art, bildet der vorliegende Band wieder ein Musterbeispiel für die großzügige Organisation einer bedeutungsvollen Aufgabe, zu deren Bewältigung Herausgeber und Abstraktoren in hervorragender Sachkenntnis und hoher Sorgfalt beisteuerten und so einen Band herstellten, für den ihnen alle Festkörperforscher wieder zu großem Dank verpflichtet sind.

K. SCHUBERT (Stuttgart).

Gaydon, A. G., und H. G. Wolfhard: Flames. London: Chapman & Hall, Ltd. 1953. XI, 340 S., 18 Tafeln u. 89 Fig. 55 s. net.

In den letzten Jahren sind die Monographien von GAYDON (1948, Spectroscopy and Combustion Theory), LEWIS und VON ELBE (1951, Combustion, Flames and Explosions) sowie THRING (1952, The Science of Flames und Furnaces) auf dem Gebiet der Verbrennung erschienen. Die Autoren behandeln hier stationäre Flammen vom physikalischen Standpunkt aus, insbesondere Messung der Flammengeschwindigkeit, Theorien der Flammenfortpflanzung, Rußbildung in Flammen, Flammenstrahlung, Messung hoher Flammentemperaturen und Ionisation in Flammen. Nach drei Kapiteln über Flammen vorgemischter Gase, Flammenstrukturen, Messung der Brenngeschwindigkeit folgt eines über „Mechanismus der Flammenfortpflanzung". Hier sind besonders wertvoll die Teile, in welchen die unmitelbaren qualitativen oder quantitativen Auswirkungen verschiedener Annahmen an Hand eigenen und fremden Versuchsmaterials diskutiert werden. Der Bewertung vorliegender strengerer Theorien, insbesondere der von HIRSCHFELDER und Mitarbeitern, kann der Ref. sich nicht ganz anschließen. Ihm scheint, daß erst die HIRSCHFELDERsche Theorie und ihre systematische numerische Auswertung es erlauben wird, aus vorliegenden Messungen hinreichende quantitative Erkenntnisse über Reaktionen in Flammen herauszuschälen und so überhaupt die Basis zu gewinnen für erfolgreiche und überzeugende Vorausberechnungen.

Es folgen Kapitel über Diffusionsflammen und instabile Flammen, dann ein Kapitel über festen Kohlenstoff in Flammen, das besonders wertvoll ist wegen des bearbeiteten, teilweise wenig oder bisher nicht bekannten Materials, und weil es eine zusammenfassende Darstellung hierüber bisher nicht gab.

Es folgen Kapitel über Strahlungsprozesse in Flammen, Messung von Flammentemperaturen nach der Linienumkehrmethode, ein Kapitel über Temperaturmessungen nach anderen Methoden sowie eines über berechnete Temperaturen. Diese Kapitel sind nützlich, weil der erfahrene Spektroskopiker sich mit besonderer Kritik äußern kann, ferner wieder wegen des diskutierten, sonst zumindest nicht im Zusammenhang zugänglichen Materials. Die Verhältnisse in Flammen sind so interessant, weil man es vielfach nicht mit Gleichgewichtszuständen zu tun hat, was Temperaturmessungen sehr erschweren, gelegentlich unmöglich machen kann.

Ein wenig bekanntes Ergebnis: $(CN)_2 + O_2$ liefert die heißeste bekannte Flamme (berechnet 4350 bzw. 4850° K, je nach der für die N_2-Dissoziation angenommenen Energie). Als „Schwingungstemperatur" der auftretenden CN-Banden fanden die Autoren $4800 \pm 200°$ K, entsprechend dem höheren Wert der Dissoziationsenergie des Stickstoffs. Die Temperatur wird deshalb so hoch, weil die Produkte, CO und N_2, nur wenig dissoziiert sind.

Das folgende Kapitel, über Ionisation, enthält ebenfalls Überlegungen, die bisher nicht oder nicht im Zusammenhang zugänglich waren; in den Schlußkapiteln, über ungewöhnliche Flammen und einige Flammenprobleme, findet man noch eine Reihe interessanter Tatsachen, so über Flammen mit NO [die teilweise nur brennen, wenn sie oberhalb 3000° K gezündet wurden; so brennt auch reines NO (zu N_2 und O_2)] über Kohlenwasserstoff-Fluor-Flammen und andere.

Im ganzen ein Buch, das jeder an dem Gebiet der Flammen Interessierte zur Hand nehmen wird und das seinen Platz neben den vorliegenden Monographien behaupten wird.

W. JOST (Göttingen).

Fierz-David, H. E.: Die Entwicklungsgeschichte der Chemie. Eine Studie. Zweite, erweiterte Aufl. Basel u. Stuttgart: Birkhäuser 1952. 8°, XVI, 430 S., 20 Tafeln u. 110 Abb. Fr. 24.95.

Das vorliegende Buch zeichnet sich durch seine anspruchsvolle Ausstattung aus, durch seinen Druck auf Glanzpapier, durch die Fülle der Abbildungen, durch seinen soliden Einband.

Über Entstehung, Ziel und Charakter des Werkes gibt der Autor selbst uns Auskunft: es „entsprang dem Bedürfnis des Chemikers, sich selbst in großen Zügen über den Werdegang und die Bedeutung seiner Wissenschaft Rechenschaft abzulegen" (S. VII). Hinsichtlich seiner Meinungen betont er, daß sie gegebenenfalls nicht mit jenen der Rezensenten übereinzustimmen brauchen (S. XII). In bezug auf die ausführliche Darstellung der Alchemie (S. 5 bis etwa S. 141) sagt er, daß er diese „weder als Fachmann noch als Philosoph, sondern als Liebhaber" gebe, d.h. was seinen Kenntnissen als „technischer Chemiker" entspreche (S. 5 bis 6).

Von der Alchemie wird ausgesagt, daß sie die „rein wissenschaftlichen" Erfahrungen ungemein bereichert habe... „Auch im Praktischen beruht ja die moderne Chemie auf der Alchemie" (S. 25) (leider fehlt die Liste der Beweise hierfür!). Obwohl der Verf. nicht „Philosoph" ist, erkennt er in den Alchemisten „gewissermaßen die Väter jener ‚Naturphilosophen' des 19. Jahrhunderts, jener HAECKEL, DU BOIS-REYMOND, OSTWALD und anderer", „die versuchten, auf Grund wissenschaftlicher Erkenntnisse eine umfassende Vorstellung des Alls aufzubauen"; aber: „Unsere modernen ‚Naturphilosophen' — im Gegensatz zu den Alchemisten stellten sie mit der Hilfe von ganz ungenügenden Erkenntnissen ein überhebliches Weltsystem auf, dem sie einen pseudoreligiösen Charakter gaben" (S. 26, 27; vgl. auch S. 296 bis 299, W. OSTWALD).

Der Verf. bekundet seine Gabe in der Deutung der Alchemistensymbole: die Phantasiegestalt eines gewissen „*Mercurius*" spukt durch das ganze Buch (S. 68, 245, 337, 389 und 425). In der Farbensymbolik ist schwarz der Urstoff, auch Blei, das beim Kalzinieren weiß (so in 1. Aufl., S. 72 und 148), aber auch gelb (Bleioxyd, 2. Aufl., S. 72 und 149) und schließlich rot, als „roter Mann" (Mennige) erscheint; bei der „Erfindung des Pulvers" ist es die schwarze Kohle, „die weiße Frau" = Salpeter, der „rote Mann" aber der gelbe Schwefel (S. 92)! Wie hatten nur lange vorher die Chinesen das Pulver erfinden können? Der König Friedrich II. tritt als Alchemistenfreund auf und verhandelt mit dem Sultan Saladin (S. 93); allerdings ist dieser schon 1193 gestorben, und Friedrich II. wird erst 1194 geboren!

Der Entwicklung der wissenschaftlichen Chemie sind S. 141 bis 344 gewidmet. Dem Rezensenten ist hier die ungleichartige Behandlung und Bewertung sowohl der einzelnen Forschungsgebiete und Probleme als auch der historisch bedeutenden Forscher selbst aufgefallen. Man findet hier breit ausgeführte bzw. schulbuchartige und lehrhafte Darstellungen [z.B. S. 182 bzw. 211, 247, 285ff., 293ff., 323ff., 337ff.; 362 Sprengstoffrezepte (!), doch wird SCHÖNBEIN als Entdecker der Schießbaumwolle nicht genannt]. Andererseits werden in souveräner Weise grundlegende Leistungen auf wenige Zeilen in Fußnoten verwiesen, z.B. die Valenzlehre

von WILLIAMSON und FRANKLAND (S. 233), die klassischen Arbeiten von EMIL FISCHER (S. 348), Massenspektroskopie von FR. W. ASTON (S. 330). Ganz unbekannt und im Namenregister (S. 423 bis 425) neben den alchemistischen Pseudo-Größen ungenannt bleiben leider: in der modernen Atom- und Molekulartheorie: ein N. BOHR, P. DEBYE, J. PERRIN, TH. SVEDBERG, D. VAN DER WAALS; in der Katalyse: ein FRIEDEL und CRAFTS, GRIGNARD, P. SABATIER, W. NORMANN, FR. BERGIUS und C. BOSCH; in der Chemie der Hormone und Vitamine: ein A. WINDAUS, H. WIELAND, R. KUHN, A. BUTENANDT. Das Charakteristische hierbei ist, daß (mit Ausnahme von W. NORMANN) alle Genannten bereits vor 1940 durch die Verleihung des Nobelpreises als chemische Koryphäen gekennzeichnet worden sind. —

Unter den konstanten Fehlern beider Auflagen des Buches seien erwähnt: RUD. GLAUBER (S. 118) starb 1670 (nicht 1668); METAN (S. 235) schreibt man mit „th"; DOMAGHK (S. 254, 423) schreibt sich aber ohne „h"; ZIGMONDI und ZIGMONDY (S. 288, 425) sind R. ZSIGMONDY; daß zu LAVOISIERS Zeiten die Elemente Bor, Mangan und Fluor bekannt waren (S. 181), wird wenig Gläubige finden; auch das „Chemische Zentralblatt" hat nicht 1819 (S. 419), sondern das spätere Geburtsjahr 1832 (1830).

Ungeachtet der vorgebrachten Einwände gegen das Buch zollt der Rezensent dem Verf. desselben seine Anerkennung, teils wegen der hohen ethischen Motive und des großen Energieeinsatzes für die Entstehung der „Studie", teils wegen der Sonderstellung ihres Verf., eines alten und erfolgreichen technischen Chemikers — denn dieser überschaut von einem anderen Blickpunkt die Entwicklungsgeschichte der Chemie und bewertet zwangsläufig anders die tatsächlichen und möglichen Wege der Entwicklung von chemischer Wissenschaft und Industrie sowie die Grenzen und Gefahren beider (z.B. siehe Schlußwort zur „angewandten Chemie", S. 345 bis 386ff.). Das inhaltreiche Werk wird — auch durch seinen Bilderschmuck — einem Leserkreis dienen, der sich einen allgemeinen Überblick über den Werdegang der Chemie verschaffen will. Es ist aber kein objektiver Leitfaden zum Studium der Chemiegeschichte.

PAUL WALDEN (Tübingen-Gammertingen).

Pflücke, M., u. A. Hawelek: Periodica Chimica. 2. neubearb. Aufl. Berlin: Akademie-Verlag GmbH., Weinheim: Verlag Chemie 1952. X u. 411 S. DM 35.—.

Dieses Buch enthält wie seine erste Auflage (1940) eine alphabetische Zusammenstellung aller im *Chemischen Zentralblatt* referierten wissenschaftlichen Organe, deren Zahl bereits auf die beachtliche Höhe von 4925 Zeitschriften, 17 Bibliographien und 16 Patentblätter angewachsen ist. Neben dem vollen Titel jeder Zeitschrift findet man die weitgehend der DIN-Norm angepaßten Abkürzungen, wie sie das Zentralblatt bringt. Die Verlagsanschriften und Änderungen im Titel, Lücken im regelmäßigen Erscheinen sowie Verschmelzungen mit anderen Zeitschriften sind ebenfalls vollständig aufgeführt. Diese Angaben sind besonders wertvoll, da auf diesem Gebiet gerade in den letzten zwei Jahrzehnten viele Änderungen und Unregelmäßigkeiten vorgekommen sind und es bisher keine Möglichkeit gab, sich darüber schnell und ohne Umstände zu orientieren.

Überall, wo wissenschaftliche Arbeiten geschrieben und gelesen werden, taucht das Problem der Abkürzung zitierter Zeitschriftentitel auf. Diese sollen erstens möglichst kurz so abgefaßt sein, daß man jederzeit *ohne Irrtum* den vollen Titel des betreffenden Journals aus der Abkürzung rekonstruieren kann. Zweitens wäre der Nutzen unverkennbar, wenn dieses in der gesamten naturwissenschaftlichen Literatur *einheitlich* gehandhabt würde. Da sich die Zitiertitel in der Form, wie sie in der Periodica Chimica propagiert werden, seit Jahren im Gebrauch des Chemischen Zentralblattes bewährt haben, erscheint es dem Ref. unverständlich, daß hier bisher keine Einigung erzielt werden konnte.

Mit der Neuauflage dieses Buches haben die Herausgeber einen wesentlichen Beitrag auf diesem Wege geleistet, und es soll hier der Fachwelt empfohlen werden, diese Anregung nicht unbeachtet zu lassen. H. MUSSO (Göttingen).

Kaufmann, H. P.: Arzneimittel-Synthese. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1953. VII, 834 S., 26 Abb. u. 1 Tafel. DM 87.—.

Das im Springer-Verlag erschienene ausgezeichnete Werk bereichert als zusammenfassende Darstellung in wertvoller Weise die für Lehre, Forschung und Praxis wichtige Literatur. In übersichtlicher Form hat der Autor, ein anerkannter Fachmann auf diesem Gebiet, das in den letzten Jahren stark angewachsene Material verarbeitet. Bei der Behandlung der einzelnen Arzneimittel — auch der natürlich vorkommenden — steht allgemein die synthetische Darstellung im Mittelpunkt, jedoch wird auch die Wirkung der Stoffe beschrieben und oftmals das Problem der Beziehung zwischen Struktur und pharmakologischer Wirksamkeit erörtert, eine Tatsache, die Anregung zu weiteren Forschungen geben kann. Die behandelten Verbindungen sind nach ihrem medizinischen Verwendungszweck in Gruppen zusammengefaßt. Hervorzuheben ist dabei die Berücksichtigung auch von synthetisch zugänglichen Antibiotika, Vitaminen und Hormonen. Für den reinen Chemiker sind die einführenden Abschnitte in die notwendigen medizinischen Grundbegriffe sehr begrüßenswert. Dem Mediziner wird durch zahlreiche Strukturformeln das Studium dieses Werkes erleichtert. Besonders angenehm für etwaiges Nachlesen der Originalarbeiten sind die regelmäßig beigefügten Literaturhinweise.

So ist dieses Buch für Pharmazeuten, Mediziner und Chemiker dieser Fachrichtung auf Hochschulen und in der Industrie ein wertvoller Helfer und ist auch sonst allen zu empfehlen, die sich mit diesem interessanten Forschungsgebiet vertraut machen wollen.

A. DORNOW (Hannover).

Handbuch der Physiologisch- und Pathologisch-Chemischen Analyse. Von HOPPE-SEYLER/THIERFELDER, Bd. I. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1953. XII, 762 S. u. 502 Abb. Geb. DM 185.—; Subkr. DM 148.—.

Dieses ursprünglich von HOPPE-SEYLER begründete „Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse" erlebte seine letzte, 9. Auflage mit THIERFELDER (Tübingen) als Herausgeber vor 30 Jahren. Es war ein stattlicher Band, der früheren Generationen ein unentbehrliches Hilfsmittel war. Die jetzt im Erscheinen begriffene 10. Auflage unter der Redaktion von K. LANG und E. LEHNARTZ war bereits 1939 geplant, konnte aber erst 1953 zum Teil fertig gestellt werden. Der Umfang des Stoffes hat seit der 9. Auflage in ungeheuerer Weise zugenommen; es sind nicht nur die Untersuchungsmethoden verfeinert worden, es wurden auch viele neue Verfahren entwickelt, und dadurch wurden auch viele neue Stoffe entdeckt und in ihrem Stoffwechsel verfolgt. Das ganze Werk vermittelt also nicht nur eine Einführung in die verwendbaren Methoden, sondern auch ihre spezielle Anwendung und zugleich auch einen Überblick über die Fülle des neu entdeckten Materials. Seit der 9. Auflage ist der Umfang des Werkes auf über das 5fache angewachsen, und demgemäß mußte auch die Stoffeinteilung dem heutigen Stand angepaßt werden. Ohne daß der historische Titel des Werkes geändert wurde, sind große Gebiete der Physik, physikalischen Chemie und Mikrochemie neu hinzugekommen. Zuerst erschien der 5. Band, der die Zusammensetzung und Untersuchung der einzelnen Körperflüssigkeiten, Sekrete usw. behandelte. Band 3 und 4 sollen die Isolierung und Untersuchung der einzelnen Substanzen bringen und Band 1 und 2 die Methoden, Trennung und Untersuchung von Substanzen.

Der *vorliegende I. Band* behandelt in 15 Kapiteln vorzugsweise physikalische und physikalisch-chemische Methoden, die der Trennung und Identifizierung körperwichtiger Substanzen dienen: Untersuchung von Kristallen im Polarisationsmikroskop (RITTMANN und FLASCHENTRÄGER), Mikromethodik (LIEB und SCHÖNINGER), Elektrophorese (WIEDEMANN), Ultrazentrifuge (HELLMANN), Chromatographie (RAUEN), Gegenstromverteilung (RAUEN und STAMM), Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische (KOFLER †), Absorption und Emission von Strahlung (KORTÜM und KORTÜM-SEILER), Nephelometrie (KORTÜM und KORTÜM-SEILER), Refraktometrie und Interferometrie (KORTÜM und KORTÜM-SEILER), Polarimetrie (KORTÜM und KORTÜM-SEILER), Elektrische Leitfähigkeit (G. SCHMID), Wasserstoffionenkonzentration (ENDER), kolorimetrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration (ESSELBORN) und Redoxpotentiale (ENDER). Die Übersicht zeigt bereits, wie weit physikalische Meßmethoden in die Biologie und Physiologie eingedrungen sind. Es wird wohl niemand mehr die Unzahl von Methoden beherrschen können; desto willkommener muß ein Buch des vorliegenden Umfanges (732 Seiten) sein, um sich unter wirklich fachmännischer Führung und Anleitung in den Stoff einarbeiten zu können. Alle Methoden eines modernen Laboratoriums sind besprochen und so dargestellt,

daß sie unmittelbar nachgearbeitet werden können. Zudem enthält der Text eine Unmenge von Tabellen mit wichtigen Daten, die im Laboratorium dauernd gebraucht werden, seien es R_f-Werte, Schmelzpunkte oder Absorptionsbanden im ultravioletten, sichtbaren oder ultraroten Gebiet usw. Der gewaltige Fortschritt und die gründliche Darstellung erkennt man besonders deutlich, wenn man bedenkt, daß in der 9. Auflage die physikalischen Methoden auf 20 Seiten abgehandelt wurden. Man sagt nicht zuviel, wenn man voll und ganz anerkennt, daß das Werk ein „*wichtiges Handbuch*" für Ärzte, Biologen und Chemiker ist, das in seiner Gründlichkeit und Vielseitigkeit unentbehrlich werden wird oder schon geworden ist. In seiner Gesamtheit werden die 5 Bände ein Standardwerk für alle Laboratorien werden.

K. HINSBERG (Düsseldorf).

Brand, Theodor: Chemical Physiology of Endoparasitic Animals. Laboratory of Tropical Diseases, National Institutes of Health, U.S. Public Health Service, Bethesda, Md. New York, N.Y.: Academic Press Inc. Publishers 1952. X, 339 S., 16 Fig. u. 42 Tab. $ 7.50.

Das Buch schließt eine Lücke in der klassischen parasitologischen Literatur, die sich vorwiegend an Morphologie, Epidemiologie, Taxonomie und an die Lebenszyklen der Parasiten hält. Es befaßt sich in erster Linie mit den physiologischen Leistungen der Parasiten, mit den Abweichungen im Verhalten von den freilebenden Verwandten und von dem ihrer Wirte. Es stellt heraus, durch welche Vorgänge im Stoffwechsel der Parasiten der Wirtsorganismus geschädigt wird und welche therapeutischen Maßnahmen den Parasiten schädigen. Gerade die Fortschritte der chemisch-physiologischen Forschung der letzten Jahrzehnte auf diesem Gebiete finden in dem Buch ihren Niederschlag. Weit verstreute, meist schwer erhältliche, ausländische Literatur ist berücksichtigt. Es wird dadurch zu einer wünschenswerten Ergänzung zu den bekannten Büchern über vergleichende Physiologie, die gerade dieses etwas abseits liegende Gebiet in der Regel nur kurz streifen.

Im ersten Teil bringt der Verf. eine sehr eingehende Darstellung über die chemische Zusammensetzung der Parasiten, die sich auf die spezifischen Bestandteile an anorganischen Substanzen, Kohlenhydraten, Lipoiden, Eiweißen, Wirkstoffen, insbesonders Enzymen, Pigmenten und toxischen Substanzen erstreckt, die für die einzelnen Gruppen charakteristisch sind. Übersichtliche Tabellen, aufgegliedert nach systematischen Ordnungen, erleichtern die Orientierung. Bei der Besprechung des Stoffwechsels der Parasiten kommt es dem Verf. darauf an, die spezifischen Leistungen der verschiedenen Parasitengruppen herauszustellen und aufzuzeigen, wie sich der Lebensablauf der Parasiten von den freilebenden Verwandten unterscheidet und wie er sich in den Stoffwechsel des Wirtstieres einfügt. Daher ist auf die Beziehungen Wirtstier—Parasit besonderer Wert gelegt. Weiterhin werden der Wasserhaushalt, die Osmotik und die Beziehungen zum Gaswechsel der Wirtstiere dargestellt, besonders eingehend der aerobe und anaerobe Gaswechsel. Gesonderte Kapitel sind den Wachstumsbedingungen und der Züchtung unter künstlichen Bedingungen gewidmet. Weiterhin werden der Stoffaustausch zwischen Parasit und Wirtstier, der Stoffwechsel im Zusammenleben, im Hungerzustand bei bestimmten Diäten, die Ursachen der Anämien, Stoffwechselstörungen im Wirtstier, die Beeinflussung des Stoffwechsels des Parasiten durch das endokrine System des Wirtstieres und umgekehrt die Wirkungen auf das endokrine System des Wirtstieres durch den Parasiten behandelt.

Das Buch richtet sich an reife Forscher, die eine zusammenfassende Darstellung der meist weit verstreuten Literatur vorfinden. Nicht nur der Forscher auf dem Spezialgebiet wird das Buch gerne zur Hand nehmen, auch der allgemein physiologisch interessierte Wissenschaftler findet viel Wissenswertes.

C. HEIDERMANNS (Bonn).

International Review of Cytology. Herausgeg. von G. H. BOURNE und J. F. DANIELLI. Bd. 1. New York: Academic Press Inc. 1952. 368 S. Geb. $ 7.80.

Mit der von BOURNE und DANIELLI herausgegebenen „Internationalen zytologischen Revue" ist ein neuer Sprößling in der Familie der „Fortschritte", „Ergebnisse", „Advances" und „Reviews" geboren worden. Diese referierenden Organe ermöglichen meist eine gute Orientierung neuer wissenschaftlicher Ergebnisse. Durch die Heranziehung mehrerer Ref. wird auch in extremen Spezialgebieten eine fachgemäße Bearbeitung erzielt. Diese Übersichtsschriften haben größtenteils die alten Handbücher verdrängt, die bei ihrem Umfange nicht durch Neuauflage mit dem schnellen Fortschritt der wissenschaftlichen Ergebnisse Schritt halten konnten.

Sucht man nun die bereits bestehenden Referatenblätter nach Kapiteln über Morphologie, Chemie oder Physiologie der Zelle durch, so findet man dieses Gebiet — wenn überhaupt — so meist sehr stiefmütterlich behandelt. Bei der großen Zahl der an der Zytologie interessierten Forscher aus den verschiedensten Wissensgebieten erscheint die Herausgabe einer zytologischen Revue berechtigt. Viele Fachleute werden sicherlich das Erscheinen dieses Revues begrüßt haben. Beim Lesen der Einleitung werden dann allerdings viele wohl etwas skeptisch geworden sein. Wie die Herausgeber ausdrücklich vermerken, ist es nicht das Ziel der einzelnen Artikel, irgendeine bestimmte Seite der Zellbiologie erschöpfend zu behandeln. Auch brauchen die Artikel im Thema nicht scharf gegenseitig abgegrenzt zu sein und können in der Darstellung referierender Art sein, neue Theorien begründen, neue Befunde bringen oder schließlich auch nur rein technischen Inhaltes sein.

Die aufkommenden Befürchtungen findet man bereits im ersten Band vollkommen bestätigt. Die einzelnen Artikel verlassen zum Teil die Zellbiologie und greifen auf viele Nachbargebiete über, wie z.B. Bakteriologie, Physiologie und Genetik, Gebiete, für welche bereits gute Referatenblätter existieren. Die Abhandlungen sind voneinander vollkommen unabhängig und lassen auch in ihrer Reihenfolge keine Ordnung erkennen. Wohl sagen die Herausgeber im Vorwort, daß nach einer Reihe von Jahren das gesamte Gebiet der Zytologie und Zellphysiologie behandelt sein wird, wodurch dann auch jeder zu seinem ihn besonders interessierenden Artikel gelangt, wobei jedoch vergessen wird, daß ja dann die ersten Abhandlungen bereits veraltert sein werden, der Sinn einer Revue somit nicht erfüllt ist. So bewegt sich das neue „Review" zwischen Zeitschrift und „echter" Revue und hat, soweit man dies nach dem ersten Bande überhaupt beurteilen kann, mehr oder minder nur die nachteiligen Eigenschaften dieser geerbt: für eine Zeitschrift ist es viel zu heterogen und mit zu langen Erscheinungsperioden, für eine Revue zu unvollständig und die einzelnen Artikel zu wenig umfassend.

Wenn man bei der Gesamtausgabe eine doch ziemlich störende Ungeschicklichkeit nicht übersehen kann, so trifft dies keineswegs für die zum Teil sehr guten Einzeldarstellungen zu, die kurz aufgezählt seien. Technischen Inhaltes sind die Artikel von BELL über die Gefriertrocknung in der Zytologie, von SINGER über die Gewebefärbung mit basischen und sauren Farbstoffen, von BRETSCHNEIDER über die Elektronenmikroskopie von Gewebeschnitten und von GOMORI über die Histochemie von Esterasen. Die Bedeutung der Enzyme für das Zellgeschehen wird behandelt in den Artikeln von KIDDER, ROSENBERG und BROWN. Weitere Abhandlungen betreffen die Kernvermehrung (HUSKINS), Bakterienzytologie (BISSET), die Vermehrung von Bakteriophagen (HERSHEY), Faltungsprozesse von Eiweißmolekeln (GOLDACRE), die Kern-Zytoplasma-Beziehungen während der Amphibienentwicklung (FANKHAUSEN), die Mitose (SWANN), das Verhalten der Spermatozoen (ROTHSCHILD) und die Zytologie der Säugerepidermis (MONTAGNA). Eingeleitet wird der Band durch einen kurzen historischen Überblick (HUGHES).

H. STICH (Wilhelmshaven).

Reizenne, H.: Forest Lepidoptera of Southern Ontario and their Parasites received and reared at the Ottawa Insect Survey Laboratory from 1937 to 1948. Mimeographiert. 277 S. Ottawa 1952.

Die Zusammenstellung nennt 468 Lepidopteren-Arten, für welche die Beobachtungsjahre, Wirtspflanzen, geographische Verbreitung, Erscheinungszeiten der Stadien und die aus ihnen gezogenen Parasiten angeführt werden. Sie dokumentiert eine beachtliche Leistung der jungen kanadischen Forstentomologie und ist ein wertvolles Hilfsmittel.

F. SCHWERDTFEGER (Göttingen).

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. Ernst Lamla, Göttingen. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: Günter Holtz, Berlin W 35, Reichpietschufer 20. — Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg. — Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg. — Printed in Germany.

WIR SUCHEN ZU KAUFEN

Akustische Zeitschrift, Band 1—3
Annalen der Physik, 5. Folge, Band 26, 39, 40; 6. Folge, Band 1, 2
Archiv Mikrobiologie, Band 1—13, auch einzeln
Berichte über die wissenschaftliche Biologie, Band 62, 63 Heft 1/2
Biochemische Zeitschrift, Band 306 Heft 1 und komplette Reihe
Chemisches Zentralblatt, Band 60—65, 66/II, 67/I, Gen. Reg. VIII Teil 3, 9, Gen. Reg. IX Teil 1—3
Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften Band 1—21 a. e.
Fortschritte der Botanik, Band 1—11, auch einzeln
Holz als Roh- und Werkstoff, Jahrgang 1—8
Liebigs Annalen der Chemie, Band 327—331, 339—346, 353—355, 361—364, 367—369, 397, 400—419, 491—493, 500, 511, 555
Mathematische Annalen, kplt., auch einzeln
Mathematische Zeitschrift, kplt., auch einzeln
Monatshefte für Chemie, Band 1—8, 10, 20—22, 28, 36, 37, 40—48, 53, 54, 57—59, 61, 63, 66, 70, 73—75
Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Math.-Physikalische Klasse, 1890—1904, 1915—1917, 1919, 1930—1944
Naturwissenschaften, 1913—1920, 1940 Heft 13
Ornithologische Monatsberichte, Band 1—52
Österreichische Botanische Zeitschrift, Band 1—79, 89, 93 Heft 3/4
Zeitschrift für analytische Chemie, Band 2, 3, 7, 10, 12, 13, 14, 19, 21, 24, 25, 42, 51, 59—64, 66—69, 71, 72, 79—82, 101—105, 119, 121—127
Zeitschrift für Astrophysik, kplt., auch einzeln
Zeitschrift für Physik, kplt., auch einzeln
Zentralblatt für Mathematik, Band 24—28

Außer den angegebenen Bänden suchen wir von diesen Zeitschriften auch komplette Reihen oder Teilserien, besonders die in den Kriegsjahren erschienenen Bände.

Angebote möglichst mit Preisangaben erbeten an:

LANGE & SPRINGER
Wissenschaftliche Buchhandlung

BERLIN W 35
Reichpietschufer 20

Die Ernährung

Physiologie · Pathologie · Therapie

Bearbeitet von zahlreichen Fachleuten.

Herausgegeben von Dr. Dr. **Konrad Lang**
o. ö. Professor der Physiologischen Chemie,
Direktor des Physiologisch-Chemischen Instituts der Universität Mainz,

und Dr. **Rudolf Schoen**,
o. ö. Professor für innere Medizin,
Direktor der medizinischen Klinik der Universität Göttingen.

Mit 61 Textabbildungen.

VII, 624 Seiten Gr.-8°. 1952.

Ganzleinen DM 58.—

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Physiologische Chemie

Ein Lehr- und Handbuch für Ärzte, Biologen und Chemiker

Hervorgegangen aus dem Lehrbuch der physiologischen Chemie von Olof Hammarsten. In zwei Bänden

Zweiter Band: Der Stoffwechsel

Herausgegeben von **B. Flaschenträger**, Alexandria und **E. Lehnartz**, Münster i. Westf.

Erster Teil: Bearbeitet von H. W. Berendt, F. L. Breusch, K. Felix, B. Flaschenträger, K. Hinsberg, Fr. Holtz, E. Jorpes, F. W. Krzywanek †, K. Lang, F. Leuthardt, G. Martius, H. Netter, E. Schütte, G. Siebert, W. Siedel, Z. Stary, Hj. Staudinger, G. Stoeck, E. Strack, O. Wiss, K. Zipf. Mit 62 Textabbildungen. VI, VI, 1717 Seiten Gr.-8°. 1954. In zwei Bänden gebunden Ganzleinen DM 198.—

Inhaltsübersicht: **D. Physiologische Chemie der Lebensvorgänge und Organe. I. Aufbereitung und Transport.** 1. Die Biochemie der Verdauung. Von F. W. Krzywanek † und B. Flaschenträger, Alexandria. 2. Die Biochemie der Resorption (Aufsaugung). Von E. Strack, Leipzig. 3. Das Blut. a) Das Blut als Ganzes. Von K. Hinsberg, Düsseldorf. b) Das Blutplasma und Blutserum. Von K. Hinsberg, Düsseldorf. c) Die geformten Bestandteile des Blutes. Von K. Hinsberg, Düsseldorf, bearbeitet von H. W. Berendt, Mölln/Lauenburg. d) Die Blutgerinnung. Von E. Jorpes, Stockholm. e) Die Atmungsfunktion des Blutes. Von K. Felix, Frankfurt a. M. f) Das Säure-Basengleichgewicht im Blut. Von K. Felix, Frankfurt a. M. 4. Lymphe und verwandte Flüssigkeiten. Von K. Hinsberg, Düsseldorf. — **II. Stoffwechsel ohne wesentliche Wärmetönung.** 1. Wasserstoffwechsel. Von E. Schütte, Berlin. 2. Mineralstoffwechsel. Von E. Schütte, Berlin. 3. Knochengewebe und Verkalkung. Von F. R. Holtz, Halle a. d. S., und E. Schütte, Berlin. — **III. Intermediärer Stoffwechsel.** 1. Der Stoffwechsel der Kohlenhydrate. Von F. L. Breusch, Istanbul. 2. Der Stoffwechsel der Fette. Von K. Lang, Mainz. 3. Der Stoffwechsel der Phosphatide. Von Z. Stary, Istanbul. 4. Der Stoffwechsel des Cholesterins und der Steroidhormone. Von Hj. Staudinger und G. Stoeck, Mannheim. 5. Der Stoffwechsel der Aminosäuren und Eiweißkörper. Von O. Wiss, Tübingen. 6. Der Stoffwechsel der Porphyrine. Von W. Siedel, Frankfurt a. M. 7. Der oxydative Endabbau. Von C. Martius, Würzburg. 8. Die chemischen Leistungen der morphologischen Zellelemente. Von K. Lang und G. Siebert, Mainz. 9. Die Reaktion der Zellen und Gewebe. Von F. Leuthardt, Zürich, und H. Netter, Kiel. 10. Der Stoffwechsel der Purine und Pyrimidine. Von K. Zipf, München. — **Namen- und Sachverzeichnis.**

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG